

Universidade Nova de Lisboa

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Química



**Preparação de Carvões Activados a partir de Sisal por Activação
Química. Aplicação como Catalisadores.**

Realizada por

Ruben Gonçalo Cardoso Freire

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientadores: Professora Doutora Ana Paula Carvalho
Doutora Inês Alexandra Morgado Nascimento Matos

Júri:

Professora Doutora Ana Paula Carvalho
Doutora Inês Alexandra Morgado Nascimento Matos
Professor Doutor José Paulo Barbosa Mota
Doutor Moisés Luiza Gonçalves Pinto

Lisboa
2011

*A presente Dissertação foi levada a cabo na Faculdade de Ciências da Faculdade de Lisboa, no grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes, em parceria com o grupo de Engenharia das Reacções (Departamento de Química, REQUIMTE) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Do presente trabalho resultaram duas apresentações em poster: na XXXV Reunião Ibérica de Adsorção(**RIA 2010**), na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, em Lisboa, Portugal, em Setembro de 2010 e na Carbons for Energy Storage and Environment Protection 2011 (**CESEP11'**) em Vichy, França, em Setembro de 2011.*

COPYRIGHT

Autorizo os direitos de copyright da presente tese de mestrado, denominada “Preparação de carvões activados a partir de Sisal por Activação Química. Aplicação como Catalisadores”.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Depois de muita luta, muito tempo e de muita persistência da parte de muitas pessoas; chegou a hora de retribuir e dar uma pontinha de atenção da minha parte.

Quero agradecer em primeiro lugar à Sra. Prof. Ana Paula Carvalho pela grande oportunidade de conhecer um pouco do mundo do trabalho científico e numa área que pouco conhecia. A sua gentileza e palavra amiga permitiram aprender muito e, principalmente, uma partilha de experiências muito enriquecedora. Um MUITO OBRIGADO pelo tempo, disponibilidade e paciência para me acompanhar e ensinar (a escrever também 😊) nesta jornada.

Agradeço igualmente à Dr. Inês Matos, que sempre com uma palavra simpática e divertida, resolvemos questões e fez-me pensar de uma forma crítica e racional de acordo com os problemas que foram surgindo. Obrigado.

À Sra. Prof. Isabel Fonseca, pela oportunidade de adquirir esta experiência na Faculdade de Ciências da Univ. de Lisboa.

Sem as pessoas que fazem o dia-a-dia do laboratório, este trabalho não seria exequível, à Marta, pela total disponibilidade de ajuda, palavra amiga e uns quantos almoços, lanches e jantares que o pessoal gostava de organizar. Uma grande palavra de amizade e carinho pela DR. ANA MESTRE, que não tenho a mínima dúvida, que a sua presença no laboratório iria contribuir muito para que este trabalho tivesse sido concluído mais cedo. OBRIGADO pela palavra amiga, de motivação e preocupação pela minha pessoa.

Não poderia deixar de esquecer o grande GANG MONOI... 3 personagens fantásticas que se não existissem tinhaM que ser inventadas.... Sra RACHEL BEBECAS e Sra TITUXA... foram, são e serão muitos e muitos momentos de galhofa, palhaçada etc etc que só o gang MONOI consegue proporcionar... Uma grande BJUFA para as meninas.

À grande amiga MEGUI, foi grande companheira no lab e foi, é, e sempre será aquela pessoa especial, que com muito espiritualismo, gargalhadas e muita amizade... se passaram ao longo deste tempo.... Um kiss bem especial.

Não me posso esquecer da minha grande e maravilhosa “TIA”... se não fosse tanto tempo a dar na cabeça... e alimentar o meu estômago... partilhar experiências e muita vivência... ao longo deste anos.. acredito que muito do que sou hoje como pessoa... não existisse 😊 Um Grande OBRIGADO

Deixar um BEIJO bem grande a uma pessoa especial que conheci a pouco tempo...e muitas alegrias e motivação me tem dado para terminar esta etapa. Tu sabes que és especial....

Se for a pôr todos os nomes que podia agradecer... a tese ficava com perto de 200 páginas... Mas quero agradecer a TODOS os que me ajudaram de alguma forma (não sempre da maneira mais feliz... mas ajudaram e muito) por ter chegado até aqui...

OBRIGADO A TODOS 😊

Resumo

Este trabalho foi desenvolvido em duas partes distintas. A primeira fase consistiu na preparação de carvões activados utilizando sisal como precursor e KOH como agente activante. Nesta fase estudaram-se os efeitos da temperatura, tempos de activação e proporção de agente activante: precursor nas características texturais dos carvões obtidos.

Na segunda fase procedeu-se ao estudo das propriedades catalíticas de amostras seleccionadas para uma reacção de esterificação, nomeadamente, a síntese do acetato isoamílico.

As amostras foram caracterizadas por adsorção de N_2 , a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH_{PZC} e análise elementar.

Os resultados da caracterização textural mostraram que os carvões obtidos são sólidos essencialmente microporosos (isotérmicas tipo I), e atingiram valores de volumes microporosos de $0,49\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Este resultado foi obtido com a amostra activada a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora, usando uma proporção silsal:KOH 1:0,5.

No que se refere ao efeito da proporção do agente activante no desenvolvimento da porosidade constatou-se que este parâmetro tem efeitos bastante diferentes consoante a temperatura de activação utilizada.

Os carvões seleccionados apresentam actividade catalítica para as reacções de esterificação, obtendo-se uma conversão superior a 50 % para os produtos desejados ao final de 24 h.

Palavras-Chave: Sisal; KOH; Carvões Activados ; esterificação;

Abstract

This work was developed in two distinct parts. In the first one the preparation of activated carbons using sisal waste as a precursor and KOH as the chemical activation agent was made. Different series of samples were obtained to evaluate the influence of the KOH amount, temperature and time activation on the carbons textural properties.

In the second part on the study selected activated carbons (after been submitted o an oxidation treatment) were tested as catalysts for esterification reaction to produce isoamyl acetate and propyl acetate.

The samples were characterized through N_2 absorption, at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH_{PZC} and elementary analysis.

The results of the textural characterization showed the essentially microporous nature of the materials (isotherms of type I). The experimental conditions used allowed reaching an apparent surface area of $1220\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ and a microporous volume of $0,49\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. This result was obtained with a sisal:KOH ratio of 1:0,5, and thermal treatment during 1 hour at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Regarding the effect of chemical activation agent ratio on the porosity development it was found, depending of the activation temperature, that this parameter has quite different effects on the textural characteristics of the samples.

The selected carbons reveal a catalytic activity to the esterification reactions, having been obtained a conversion more than 50% to the desired products at 24h.

Key-Words : Sisal; KOH; Activated carbons; esterification;

Lista de Abreviaturas e Acrónimos

E.P.A. - *Environmental Protection Agency*

BDDT - *Brunauer, Deming, Deming, Teller*

BET - *Brunauer, Emmett, Teller*

DR - *Dubinin-Raduskhevich*

I.U.P.A.C. - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

PZC - *Point of Zero Charge* - *Ponto de carga zero*

Lista de Símbolos

α_s - Valor correspondente a $n^{\text{ads}}/n_{0,4}$

β - Coeficiente de afinidade

λ - Comprimento de onda

θ - Ângulo de Bragg

A_{BET} - Área superficial aparente, determinada pelo método BET

a_m - Área média ocupada por uma molécula de adsorvato, na monocamada

B - Constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do adsorvente, obtida pela equação DR

b - Ordenada na origem

c - Constante da equação BET

E_0 - energia característica de adsorção obtida pela equação de DR

v

E_1 - Calor de adsorção relativo à primeira camada adsorvida

E_L - Calor de condensação de vapor

m - Declive

N_A - Número de Avogadro

n^{ads} - quantidade adsorvida à pressão p

n_m^a - Quantidade adsorvida numa monocamada

p - Pressão

p/p° - Pressão relativa

p° - pressão de saturação do gás ou vapor

R - Constante dos gases ideais

T - Temperatura

V^{ads} - Volume adsorvido

$V_{DR(N_2)}$ - volume microporoso obtido pela equação DR aplicada aos dados de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

$V_{DR(CO_2)}$ - volume microporoso obtido pela equação DR aplicada aos dados de adsorção de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

V_{meso} - Volume mesoporoso

V_{Total} - Volume poroso total

$V_{\alpha Super}$ - Volume supermicroporoso

$V_{\alpha Total}$ - Volume microporoso total

$V_{\alpha Ultra}$ - Volume ultramicroporoso

w_0 - Volume microporoso obtido pela representação gráfica da equação DR

w^{ads} - Volume ocupado pela fase adsorvida

Índice

Agradecimentos	i
Resumo.....	ii
Abstract	iii
Lista de Abreviaturas e Acrónimos.....	iv
Lista de Símbolos.....	v
Índice	vii
Lista de figuras	x
Índice de Tabelas.....	xii
1. Objectivos	1
2. Introdução Teórica.....	2
2.1 Indústria – Química Verde.....	2
2.2 Carvões activados.....	4
2.2.1 Estrutura.....	4
2.2.2 Preparação dos carvões activados	6
2.3 Técnicas de caracterização.....	8
2.3.1 Caracterização da estrutura porosa	9
<i>Adsorção de gases</i>	9
<i>Isotérmicas de adsorção</i>	10
<i>Análise de Isotérmicas de adsorção</i>	12
1. Método de Brunauer-Emmet-Teller (BET)	12
2. Método de de Dubinin-Raduskhevich	14
3. Método empírico de análise de isotérmicas – Método α_s	15
2.3.2 Caracterização química e estrutural	18
<i>Análise elementar</i>	18
<i>pH_{PZC} – Ponto de carga Zero</i>	18

2.4	Aplicações dos carvões activados	19
2.4.1	Catálise	20
2.4.2	Esterificação	21
3.	Parte experimental	23
3.1	Preparação dos Carvões	23
3.2	Procedimentos de caracterização dos carvões	25
3.2.1	Caracterização da estrutura porosa	25
	<i>Isotérmicas de azoto (-196 °C)</i>	25
3.2.2	Caracterização química	26
	<i>pH_{PZC}</i>	26
	<i>Análise Elementar</i>	27
3.3	Estudo Catalítico	27
3.3.1	Oxidação dos carvões	27
3.3.2	Reacção Química	28
4.	Apresentação e Discussão de Resultados	30
4.1	Análise de Isotérmica de N ₂ (-196 °C)	30
1.	A_{BET} : Área específica aparente	31
2.	Volumes porosos	32
4.2	Efeito da Proporção	34
4.3	Efeito do tempo de activação	38
4.4	Caracterização química e estrutural	44
4.4.1	Análise elementar	44
4.4.2	pH _{PZC}	45
4.5	Comparação com os resultados obtidos para a activação química com KOH usando outros precursores	47
4.6	Comparação com os resultados obtidos para a activação de sisalcom outro agente activante	48
5.	Estudo Catalítico	50

5.1	Síntese do Acetato Isoamílico	50
5.1.1	Actividade dos Catalisadores Utilizados.....	53
5.2	Síntese do Acetato de Propilo	54
6.	Conclusões e Perspectivas Futuras	57
7.	Bibliografia	60
8.	ANEXOS	62
8.1	<i>“The Twelve Principles of Green Chemistry”</i>	62
8.2	Tabelas dos ensaios de Adsorção de N ₂ a -192 °C.	63
8.3	Comunicações em <i>poster</i>	70
8.3.1	XXXV RIA (<i>Reunião Ibérica de Adsorção</i>), Lisboa 2010, Portugal	70
8.3.2	CESEP’11 (<i>Carbons for Energy Storage and Environment Protection</i>), Vichy 2011, France 71	

Lista de figuras

Figura 2.1 – Aplicações da Química Verde na Indústria ^[3-5-7]	3
Figura 2.2 – Microestrutura de um carvão activado ^[13]	4
Figura 2.3 – Estrutura porosa de um carvão activado ^[12]	5
Figura 2.4 – Principais grupos oxigenados presentes na superfície do carvão ^[12]	6
Figura 2.5 – Classificação IUPAC da representação de isotérmicas de adsorção gasosa [23,24].	10
Figura 2.6 – Tipos de isotérmicas de um carvão activado [14].	12
Figura 2.7 - Representações esquemáticas das curvas α_s para diferentes tipos de adsorventes (adaptada de [11]).....	17
Figura 2.8 – Representação α_s hipotética para adsorventes microporosos.	17
Figura 2.9 – Mecanismo de uma reacção de esterificação (adaptado de [32])	22
Figura 3.10 – Esquema da montagem usada na preparação dos carvões activados.....	24
Figura 3.11 – Perfi de temperatura da carbonização usado na preparação dos carvões. activados..	24
Figura 3.12 – Equipamento ASAP 2010, Micromeritics.	26
Figura 3.13 – Montagem do reactor <i>batch</i> utilizado nos ensaios catalíticos.....	28
Figura 4.14 – Isotérmica de adsorção de N ₂ a -196 °C da amostra 1:0,5/800/1. Os pontos de adsorção e são representados a (◇), e a desadsorção a (◆).....	30
Figura 4.15 – Gráfico da equação de BET para a amostra 1:0,5/800/1.	31
Figura 4.16 – Gráfico da curva α_s da amostra 1:0,5/800/1.	32
Figura 4.17 - Isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C para os carvões activados preparados com diferentes proporções sisal:KOH, a temperaturas de 600 °C, 700 °C e a 800 °C durante 1 h; Os pontos de adsorção e desadsorção são representados, respectivamente, a vazio e a cheio.	34
Figura 4.18 – Variação A_{BET} com a da proporção, sisal: KOH nas diferentes temperaturas.	35
Figura 4.19 – Volume microporoso das amostras obtidas com as diferentes proporções (sisal:KOH) às diversas temperaturas ensaiadas e com um tempo de activação de 1h.	37
Figura 4.20 - Efeito do tempo de activação a 600°C nas amostras preparadas com uma proporção de 1:1: a) isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C; b) comparação entre $V_{\alpha Ultra}$ e $V_{\alpha Super}$; c) comparação entre o volume poroso total e o volume microporoso.	39
Figura 4.21 - Efeito do tempo de activação a 700°C nas amostras preparadas com uma proporção de 1:0,5: a) isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C; b) comparação entre o volume poroso total e o volume microporoso; c) comparação entre $V_{\alpha Ultra}$ e $V_{\alpha Super}$	40
Figura 4.22 – Efeito do tempo de activação a 700°C nas amostras preparadas à proporção de 1:1: a) isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C; b) comparação entre o volume poroso total e o volume microporoso; c) comparação entre $V_{\alpha Ultra}$ e $V_{\alpha Super}$	41
Figura 4.23 - Efeito do tempo de activação a 600 °C nas amostras preparadas com uma proporção de 1:0,5: a) isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C; b) comparação entre o volume poroso total e o volume microporoso; c) comparação entre $V_{\alpha Ultra}$ e $V_{\alpha Super}$	42
Figura 5.24 – Reacção de Esterificação na síntese de Acetato isoamílico.	50
Figura 5.25 – Conversões obtidas na síntese do acetato isoamílico para as diferentes amostras.	50
Figura 5.26 – Reacção de Esterificação na síntese de acetato de propilo.	54

Figura 5.27 - Conversões obtidas na síntese do acetato de propilo para as diferentes amostras.	54
Figura 5.28 – Comparação entre as duas sínteses realizadas para cada um dos carvões.	55

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Condições experimentais e designação das amostras preparadas a partir de sisal por activação com KOH.	25
Tabela 4.2 – Valores de A_{BET} e volumes porosos dos carvões sintetizados.....	33
Tabela 4.3 – Análise elementar em carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio e enxofre para os carvões preparados a partir de sisal.	44
Tabela 4.4 – Valores de pH_{PZC} das amostras não oxidadas e oxidadas com HNO_3	45
Tabela 4.5 – Comparação dos resultados obtidos para os diferentes agentes activantes.	48
Tabela 5.6 – Conversões obtidas para os diferentes carvões após reutilizados sem regeneração catalítica.	53
Tabela 8.7 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:0,5/600/1	63
Tabela 8.8 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:1/600/1	63
Tabela 8.9 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:1/600/2	64
Tabela 8.10 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:2/600/1	64
Tabela 8.11 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:0,5/700/0,5	65
Tabela 8.12 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:0,5/700/1	65
Tabela 8.13 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:0,5/700/2	66
Tabela 8.14 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:1/700/0,5	66
Tabela 8.15 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:1/700/1	67
Tabela 8.16 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:2/700/1	67
Tabela 8.17 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:0,5/800/0,5	68
Tabela 8.18 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:0,5/800/1	68
Tabela 8.19 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:0,5/800/2	69
Tabela 8.20 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196°C da amostra 1:1/800/1	69

1. Objectivos

O objectivo deste trabalho insere-se no âmbito da química verde. O estudo desenvolvido incide na redução e reutilização de resíduos, produzindo novos produtos de valor acrescentado e na optimização de processos químicos através da aplicação de catálise heterogénea.

Assim, o presente trabalho tem como principal objectivo sintetizar e caracterizar carvões activados a partir de desperdícios de *sisal* da indústria cordoeira, utilizando o *KOH* como agente activante.

A sua caracterização textural é realizada através de adsorção de gases de modo a conhecer sua área superficial aparente e a aplicação de métodos empíricos permite conhecer os seus volumes porosos. Para caracterizar a sua química superficial será medido o pH_{pzc} e será conhecida a sua estrutura através da análise elementar.

As amostras preparadas têm como objectivo estudar o efeito da proporção de agente activante e o efeito do tempo de activação, no desenvolvimento da sua estrutura porosa dos carvões sintetizados.

Através deste tipo de características texturais poderá perceber-se que tipo de funções este material poderá desempenhar.

Será avaliada a capacidade catalítica dos carvões obtidos através de reacções de esterificação, a síntese do acetato de isoamilico e o acetato de propilo, recorrendo a 3 amostras de carvões diferentes. Estes dois compostos são muito usados na indústria alimentar na síntese dos aromas da banana e da pêra, respectivamente, sendo a sua reprodução bastante simples à escala laboratorial.

No final deste trabalho pretende-se um melhor conhecimento das técnicas de caracterização textural de carvões activados, bem como a sua química textural.

2. Introdução Teórica

Determinados desperdícios agrícolas e industriais têm-se revelado fontes de carbono adequadas para a produção de carvões activados sendo a sua importância justificada pela grande abundância e baixo valor comercial e económico. O uso de desperdícios na produção de produtos de alto valor acrescentado, como é o caso dos carvões activados aqui estudados, para além de se tornar uma mais-valia económica contribuem igualmente para a diminuição dos riscos ambientais que o seu armazenamento e decomposição possam causar^[1].

2.1 Indústria – Química Verde

Um dos maiores desafios ligados à indústria do séc. XXI é a sua sustentabilidade, rentabilidade e impactos ambientais. Este último revelou-se uma questão emergente no séc. XX, e assim, uma janela de oportunidade para a indústria química. Este novo pensamento permitiu desenvolver e investigar novos produtos e processos químicos de modo a torná-los mais “verdes” e, conseqüentemente, com impactos reduzidos para o meio ambiente^[2].

Entre os inúmeros produtos químicos que são utilizados no nosso quotidiano, podem destacar-se os mais diversos combustíveis e os mais complexos medicamentos, os quais, apesar de indispensáveis, nem sempre são vistos como os mais favoráveis devido às questões relacionadas com o impacto ambiental, transporte, segurança e resíduos a eles associados, entre outros aspectos^[2-3].

Para fazer face a esta imagem negativa que a indústria química representava, no início dos anos 90 a E.P.A. definiu o termo e introduziu o conceito de “*Green Chemistry*” (**Química Verde**). Este conceito quis promover o desenvolvimento de novos processos, de modo a reduzir ou eliminar matérias-primas, produtos secundários, solventes e reagentes que se tornavam perigosos para a saúde humana e meio ambiente^[4].

Talvez o aspecto mais importante na *Química Verde* seja o conceito da concepção do processo químico ou do produto e do seu ciclo de vida, para tal, foram descritos por Paul Anastas e John Warner em 1998 os “*12 Principles of Green Chemistry*” – Anexo 8.1 [5]. Estes doze princípios baseiam-se em aspectos tão importantes como a síntese de compostos com menor toxicidade, na diminuição do uso solventes, uso de substâncias recicláveis e na utilização de bio-catalisadores e/ou catalisadores mais “verdes”^[5-6].

Estes princípios transformaram-se em linhas de orientação para processos mais eficientes e seguros, onde é considerada a toxicidade e biodegradabilidade em todas as etapas do processo e do produto final. A química verde permite-nos a escolha de reagentes químicos mais benéfica ao nível ambiental e mais viável economicamente.

Do ponto de vista industrial, a química verde procura ter impacto directo em processos com vista na redução, não só na quantidade de matérias-primas usadas, mas também na redução de custos de produção e tratamento de efluentes entre outros, tal como se esquematiza na figura seguinte (*Figura 2.1*).



Figura 2.1 – Aplicações da Química Verde na Indústria ^[3-5-7].

A questão levantada no presente trabalho é a utilização dos resíduos e desperdícios industriais na síntese de novos materiais. O tratamento e armazenamento destes resíduos têm um impacto relevante no custo do produto final, e normalmente significa impactos negativos para o meio ambiente. Assim, a escolha de produtos de origem renovável ou/e reciclável pode garantir um custo de produção mais baixo e maior quantidade de matéria-prima disponível. Torna-se assim possível desenvolver uma indústria que seja mais sustentável com a utilização de fontes renováveis, recicláveis e biodegradáveis ^[6-8].

2.2 Carvões activados

Os carvões activados têm uma enorme diversidade de aplicações na indústria devido às suas características químicas e estrutura porosa. Estes materiais são sólidos amorfos, essencialmente constituídos por carbono, e apresentam propriedades catalíticas importantes devido à sua química superficial e distribuição de tamanho de poros.

Estas características estão directamente ligadas ao tipo de material precursor utilizado, o agente activante escolhido, às condições de carbonização e ao processo de activação utilizados. São estas condições de síntese que irão determinar o tipo de carvão obtido e a sua aplicabilidade.

O campo de utilização de carvões activados é bastante vasto e versátil, apesar de na indústria serem normalmente usados como adsorventes de gases e líquidos ou como suportes catalíticos^[9].

2.2.1 Estrutura

Os carvões activados são constituídos essencialmente por carbono, cerca de 85 a 95%, mas também por um conjunto de heteroátomos tais como o hidrogénio, oxigénio, enxofre e azoto, que determinam a química superficial destes materiais^[9-10]. Na figura seguinte apresenta-se uma representação esquemática da estrutura de um carvão activado:

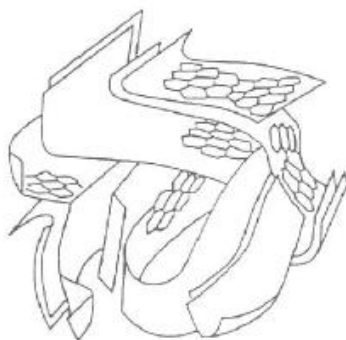


Figura 2.2 – Microestrutura de um carvão activado^[13].

As camadas aromáticas distorcidas e cruzadas aleatoriamente originam a estrutura porosa dos carvões activados, caracterizada por poros de diferentes dimensões. Para caracterizar a estrutura deste tipo de material é necessário determinar a sua área específica, bem como o volume poroso e a distribuição de tamanho de poros.

No que se refere à porosidade os materiais podem ser classificados, segundo a IUPAC, como **micro**, **meso** ou **macroporosos**, consoante o tipo de poros predominante. Os microporos apresentam aberturas inferiores a 2 nm, enquanto que os mesoporosos apresentam aberturas entre 2-50 nm e os macroporos têm aberturas superiores a 50 nm^[9, 11].

Os **microporos** contribuem para a maioria da área superficial, sendo preenchidos a pressões relativas baixas, em consequência da sobreposição dos potenciais de adsorção de paredes opostas.

Os **meso e macroporos** são importantes para a adsorção de moléculas de maior dimensão porque permitem que estas cheguem aos microporos, sendo por isso normalmente designados como poros de transporte^[11].

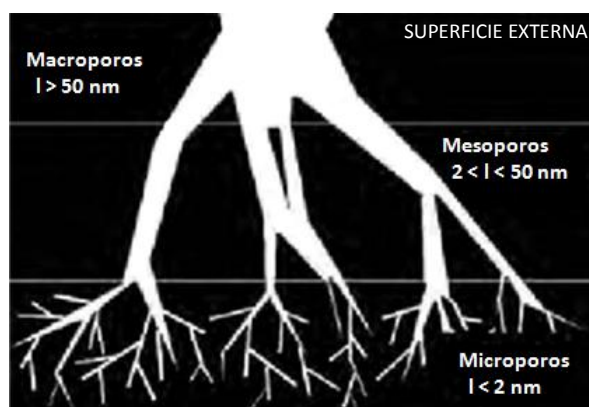


Figura 2.3 – Estrutura porosa de um carvão ativado^[12].

Os microporos constituem a parte principal da área interna de um carvão activado e é a sua acessibilidade que irá determinar a capacidade de adsorção e desempenho catalítico do material. Os microporos dividem-se ainda em duas categorias, os **ultramicro**poros, para poros com dimensões menores que 0,7 nm e **supermicro**poros, onde se enquadram os poros de dimensão 0,7-2 nm.

Uma das características mais importantes dos carvões activados é a sua estrutura química superficial. A ligação entre o carbono e heteroátomos (C-O; C-N; etc.) originam a presença de grupos activos na superfície do carvão, alguns dos quais estão representados alguns na figura seguinte^[12-13]:

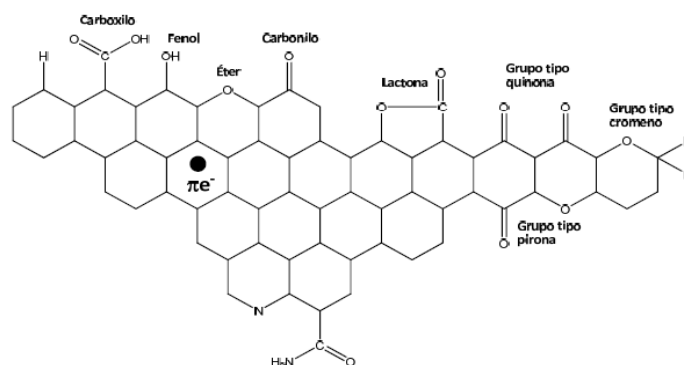


Figura 2.4 – Principais grupos oxigenados presentes na superfície do carvão^[12].

Estes grupos reactivos são os responsáveis pela capacidade que os carvões activados têm para sofrerem reacções de halogenação, hidrogenação, oxidação e actuar como catalisadores em muitas reacções químicas^[11-13], como será abordado com mais detalhe no parágrafo 2.4.

2.2.2 Preparação dos carvões activados

Agente Activante

Como já foi referido anteriormente, as características do carvão sintetizado estão directamente relacionadas com o tipo de activação escolhido bem como o material precursor utilizado, sendo pois estes parâmetros que irão ditar a aplicação do material. O grande responsável pela formação da estrutura porosa do carvão é o processo de activação. Nesta etapa ocorre o desenvolvimento da porosidade por remoção dos átomos de carbono das zonas mais reactivas, de modo a aumentar o tamanho e/ou o número de poros. Portanto, uma activação adequada às propriedades desejadas na síntese do carvão torna-se vantajosa e importante na aplicação do mesmo.

A activação do material precursor pode ser feita de duas formas diferentes^[11]:

- **Activação Química:** implica uma carbonização da mistura, matéria-prima mais agente activante, sob uma atmosfera inerte, seguida de uma lavagem para a remoção completa dos agentes químicos;
- **Activação Física (Térmica):** ocorre uma carbonização prévia da matéria-prima, para a completa remoção de compostos voláteis, e em seguida uma activação térmica, onde o carbonizado é sujeito a temperaturas elevadas (800 °C - 1000 °C) com um agente oxidante (ex: CO₂ ou vapor de água)^[1];

Neste trabalho a escolha recaiu sobre a *activação química* e como agente activante usou-se **KOH**. Este tipo de activação requer uma mistura o mais homogénea possível entre o precursor e o agente activante. Assim a forma mais vulgar de realizar a impregnação consiste em usar uma solução aquosa de KOH, a qual é posta em contacto com o material de partida durante um período relativamente longo, de modo a permitir uma impregnação eficaz do agente activante no interior do material precursor. Após esta impregnação, a carbonização ocorre sob atmosfera inerte (fluxo de azoto) e por fim a remoção dos produtos de reacção, através de uma lavagem com água ou solução ácida diluída^[11].

Neste tipo de activação a escolha do agente químico é crucial para o desenvolvimento da estrutura porosa, pois é ele o responsável pela degradação do material de partida. A sua impregnação eficaz inibe a formação de alcatrão ou outro subproduto resultante da carbonização, e também irá originar um aumento da percentagem de carbono face a uma activação física^[14].

Neste processo, a distribuição de tamanho de poro e a área superficial obtida será determinada pelo grau de impregnação, ou seja, a proporção escolhida entre o precursor e o agente activante. De um modo geral, quanto maior o teor de agente activante usado maior será o tamanho de poro do carvão activado final^[14].

Os agentes químicos mais comuns neste tipo de activação são: o cloreto de zinco (ZnCl_2)^[15], bem como o ácido fosfórico (H_3PO_4)^[16] e o hidróxido de potássio (KOH)^[17-19]. A utilização do cloreto de zinco e do ácido fosfórico permitem a obtenção de carvões activados com uma porosidade bem desenvolvida e área superficial elevada, mas trazem algumas consequências ambientais devido aos resíduos acumulados de zinco e da eutrofização provocada pelos compostos de fósforo. A escolha do KOH como agente activante permite obter uma estrutura microporosa semelhante à que se obtêm com os compostos anteriormente referidos, não tendo problemas ambientais tão importantes como os anteriormente referidos^[9-18], isto é, é um processo que segue mais de perto os princípios da *Química Verde*^[2].

Precursor

Tão ou mais importante que escolha do agente activante é o material de partida, denominado precursor. Este será a estrutura base do carvão activado e necessita de ter alto teor de carbono e baixo em substâncias inorgânicas. Como a produção de carvões activados é bastante dispendiosa devido ao enorme dispêndio energético para a sua activação, é fundamental que a matéria-prima esteja disponível em grandes quantidades e seja essencialmente de baixo custo^[14].

Ao longo dos últimos anos têm-se vindo a verificar um grande interesse em utilizar matérias-primas de origem agrícola e florestal, com grande conteúdo em carbono e de baixo preço, sendo a grande maioria destes materiais considerados desperdícios^[1].

Na literatura encontram-se estudos onde se recorre a uma enorme variedade deste tipo de precursores, que vão desde caroços de pêsego, de azeitona, pó de cortiça, resíduos de algodão, cascas de amêndoas, cascas de grão de bico, entre outros^[20-21]. A escolha do precursor depende do tipo de carvão desejado (ex.: carvão em pó ou granular), a sua estrutura porosa (micro, meso ou macroporoso) e a sua aplicação (adsorção de gases ou líquidos, catalisadores, etc.)^[13-14, 21].

O resíduo industrial considerado para o presente trabalho foi o **sisal** por se tratar de uma matéria-prima com as características referidas anteriormente (quantidade disponível, baixo custo, resíduo industrial, etc.), mas também por se tratar de um precursor capaz de desenvolver estruturas porosas interessantes^[22].

O sisal é uma fibra natural extraída da sua planta denominada *Agave sisalana*, bastante usada na indústria devido à sua facilidade de cultivo e crescimento. As suas propriedades físicas e mecânicas faz dele um material bastante usado no fabrico de cordas, podendo igualmente ser incorporado em outros materiais para reforçar a sua durabilidade e fundamentalmente a sua resistência^[23].

A escolha do sisal para o presente estudo resultou no facto de a sua composição ser muito rica em carbono e porque se trata de um produto de muito baixo valor comercial dado ser um desperdício da indústria de cordoaria^[22]. O sisal apresenta pois grandes potencialidades para ser transformado num produto de alto valor acrescentado e conferir-lhe uma nova aplicação, conceitos explorados pela química verde^[7, 22].

2.3 Técnicas de caracterização

Após a obtenção do carvão activado é necessário conhecer a sua estrutura porosa e química superficial. No presente trabalho, a caracterização da estrutura porosa (volume e distribuição de tamanho de poros) e área superficial específica foram feitas através da adsorção de azoto a -196 °C. A química superficial foi estudada através da análise elementar (determinação do conteúdo de CHN e S), e da estimativa do pH no ponto de carga zero, pH_{PZC} .

2.3.1 Caracterização da estrutura porosa

Adsorção de gases

A adsorção de gases ou vapores é o procedimento clássico e convencional para a caracterização da porosidade neste tipo de materiais^[12-14].

O processo de adsorção é um processo espontâneo e acontece sempre que a superfície de um sólido entra em contacto com um gás, criando-se um interface gás-sólido com o aumento da concentração gasosa na sua vizinhança; quando este excesso é criado dá-se o fenómeno de ***adsorção***^[9].

Neste processo o material é denominado *adsorvente* e o gás *adsorvível* quando não está a constituir a interface, e *adsorvato* quando se encontra *adsorvido* na superfície do sólido.

A adsorção resulta de forças de Van der Waals e possíveis ligações químicas ou ainda de pontes de hidrogénio, que se estabelecem entre as moléculas de adsorvato e o adsorvente. De acordo com a natureza das forças a adsorção pode ser classificada em adsorção química ou física. Os calores de adsorção química são mais elevados, uma ordem de grandeza dez vezes superior aos de adsorção física^[9-12].

9

A diferença entre os dois tipos de adsorção é feita através dos seguintes critérios^[9]:

- A adsorção física é inespecífica, ou seja, todos os gases se adsorvem em todos os sólidos. A adsorção química, pelo contrário, é específica, e só é possível quando existe afinidade química entre o adsorvível e o adsorvente;
- A adsorção física é muito mais rápida do que a química, devido à inexistência de energia de activação por ausência de reacção química;
- A adsorção química entre as moléculas e os centros activos ocorrem à superfície, daí o processo ocorrer apenas em monocamada.
- Após ocorrer desadsorção, as espécies adsorvidas fisicamente não perdem a sua identidade, retornam à sua forma original. Pelo contrário, uma espécie adsorvida quimicamente perde a sua identidade original quando desadsorvida;

Isotérmicas de adsorção

Antes de iniciar um ensaio de adsorção de gases é necessário proceder a uma desgasificação do sólido por aquecimento sob vácuo, de modo a libertar todas as substâncias adsorvidas na estrutura porosa. Uma isotérmica não é mais que uma representação gráfica entre a quantidade de gás adsorvido (n^{ads} – expressa em mmol/g) e a pressão relativa a que o gás é adsorvido (p/p^0 – onde p^0 é a pressão de saturação do adsorvato à temperatura do ensaio)^[24].

As isotérmicas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos diferentes apresentadas na figura seguinte (Figura 2.5). Em 1940, Brunauer, Deming, Deming e Teller, propuseram uma classificação (classificação BDDT)^[25] para as isotérmicas de adsorção constituída pelos cinco primeiros tipos de isotérmicas da Figura 2.5. O tipo VI foi introduzido mais recentemente pela IUPAC.

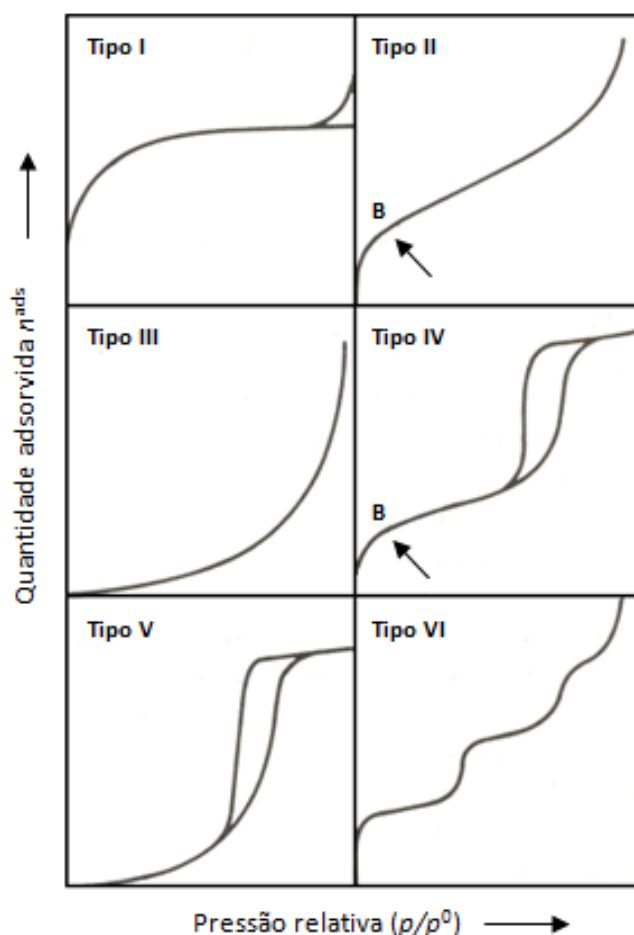


Figura 2.5 – Classificação IUPAC da representação de isotérmicas de adsorção gasosa [23,24].

Podemos caracterizar as isotérmicas da seguinte forma ^[9, 11, 21, 24]:

- Tipo I: caracterizam-se pela existência de um patamar que começa a ser definido a partir de pressões relativas baixas e estão associadas a materiais exclusivamente microporosos. O patamar corresponde ao preenchimento dos microporos e a sua altura está relacionada com o volume deste tipo de poros. Quanto mais rectangular for a curva, mais estreita será a distribuição de tamanho de poros. Este tipo de isotérmicas está também associado ao fenómeno de adsorção química, onde o valor limite corresponderá à adsorção de uma monocamada nos centros activos.
- Tipo II: traduzem uma adsorção gasosa em multicamada e estão associadas à adsorção física que ocorre em sólidos não porosos. Apresentam duas inflexões, uma para valores de pressão relativa menores que 0,1 e outra para valores superiores a 0,9. A primeira inflexão, assinalada na figura como o ponto B, é considerada como indicativa do preenchimento da primeira camada adsorvida.
- Tipo III: são pouco frequentes e traduzem-se na ocorrência de uma adsorção pouco energética, comparativamente com a que ocorre no caso das isotérmicas tipo II. Correspondem a uma adsorção em que as interações gás-sólido são particularmente fracas.
- Tipo IV: apresentam um patamar a pressões relativas altas e podem apresentar um ciclo de histerese. Ocorrem quando o mecanismo de preenchimento de mesoporos por condensação capilar é diferente do mecanismo de desadsorção.
- Tipo V: isotérmicas características de materiais com micro e mesoporos, em que a adsorção é baseada numa fraca interacção gás-sólido. Devido a este facto, são de difícil interpretação e pouco comuns.
- Tipo VI: estão associadas a superfícies uniformes não porosas e traduzem uma adsorção em multicamada, cada patamar corresponde à formação de uma camada. Nestes casos ocorre o fenómeno de adsorção cooperativa, ou seja, as camadas que vão sendo adsorvidas vão facilitar a adsorção da camada seguinte. A interacção entre as camadas é superior à afinidade entre a superfície e o adsorvato.

Com base nos diferentes tipos de isotérmicas, podemos afirmar que as curvas obtidas com carvões activados assemelham-se a uma isotérmica do tipo I e genericamente podem apresentar uma das seguintes formas:

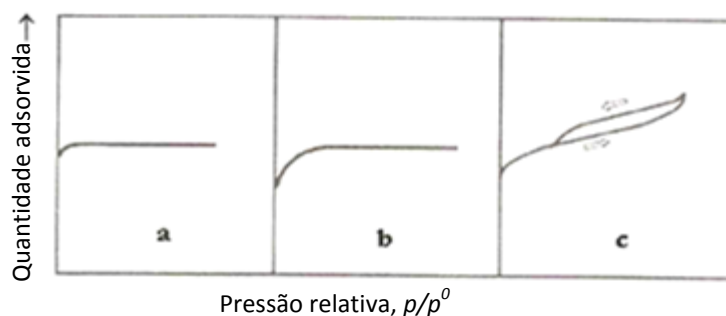


Figura 2.6 – Tipos de isotérmicas de um carvão ativado [14].

A isotérmica do tipo **a** corresponde a um carvão com uma distribuição estreita de microporos, e a forma da isotérmica indica que o processo de preenchimento de poros está completo a pressões relativas muito baixas. Uma vez que a quantidade de gás adsorvido se mantém constante até pressões relativamente elevadas, obtém-se um patamar bem definido paralelo ao eixo das pressões relativas. A isotérmica do tipo **b** corresponde a carvões com uma distribuição de tamanho de microporos mais alargada, como indica a abertura do “joelho” da isotérmica. Uma isotérmica do tipo **c** corresponde a carvões com uma ampla distribuição de microporos, acompanhada por uma mesoporosidade considerável que resulta no desvio do troço linear^[14].

Quando a curva de adsorção não coincide com a curva de desadsorção verifica-se um ciclo de histerese. Este fenómeno acontece devido a condensação capilar ocorrida nos mesoporos^[14, 24].

12

Análise de Isotérmicas de adsorção

Existem vários métodos de análise de isotérmicas de forma a obter os parâmetros texturais dos carvões, como a sua área específica, volume poroso e distribuição de tamanho de poros.

1. Método de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Através de um simples modelo matemático é possível determinar a quantidade de gás adsorvido no carvão e determinar a sua área superficial específica. Este parâmetro é vulgarmente usado para uma primeira avaliação das propriedades dos carvões ativados com os adsorventes.

O modelo de Brunauer-Emmet-Teller foi proposto em 1938^[26], para interpretar a adsorção em multicamada para sólidos não porosos, com base na adsorção física devido a forças de Van der Waals, isto é, isotérmicas de adsorção do tipo II. O modelo

admite um equilíbrio dinâmico entre a adsorção e a desadsorção, sendo sido por isso desenvolvido para o caso da adsorção física em sólidos não porosos^[10-11].

Para que este modelo seja válido é necessário ter em consideração diversos pressupostos^[11]:

- ✓ A velocidade de adsorção é igual à velocidade de desadsorção, para cada camada adsorvida;
- ✓ A partir da adsorção da segunda camada, o calor de adsorção mantém-se constante e igual ao calor de condensação do gás;
- ✓ Quando se verifica a igualdade $p=p^0$, o adsorvato condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvido é finito.

Apesar de este modelo estar directamente ligado a isotérmicas do tipo II, quando se considera uma gama restrita de pressões relativas ($0,05 < p/p^0 < 0,15$), pode ser aplicado a outros tipos de isotérmicas, nomeadamente a isotérmica dos tipo I. Neste caso, considera-se que há uma gama de pressões relativas em que o modelo é aplicável, a adsorção do gás apenas ocorre nos microporos até se atingir a saturação na monocamada^[24].

13

Para simplificar o modelo matemático de BET, é feita uma linearização da seguinte forma[14, 24, 26]:

$$\frac{p/p^0}{n^{\text{ads}}(1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{p}{p^0}$$

Equação 2. 1

Onde:

- n^{ads} corresponde à quantidade adsorvida à pressão p e à temperatura T ;
- p^0 é a pressão de saturação do adsorvato à temperatura T ;
- n_m^a a quantidade adsorvida necessária para preencher uma monocamada;
- c é a constante de BET, dada por $c = \exp(E_1 - E_L/RT)$, em que E_1 e E_L correspondem, respectivamente, ao calor de adsorção relativo à primeira camada adsorvida e ao calor de condensação do adsorvato.

Esta equação é aplicada aos dados experimentais obtidos através dos ensaios de adsorção de azoto a -196°C , representando-a graficamente na forma:

$$\frac{p/p^0}{n^{\text{ads}}(1 - p/p^0)} \text{ vs } p/p^0.$$

O declive (m) e a ordenada na origem (b) da recta ajustada, para uma gama restrita de pressões relativas, permitem calcular a capacidade da monocamda n_m^a (mol/g), pela aplicação da equação:

$$n_m^a = \frac{1}{m + b} \quad \text{Equação 2. 2}$$

Após determinar o número de moles adsorvidas na monocamada é então possível calcular a área específica, A_{BET} , relacionando-as, pela fórmula:

$$A_{\text{BET}} = n_m^a N_A a_m \quad \text{Equação 2. 3}$$

Onde:

- N_A corresponde ao número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);
- a_m é a área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada, para a adsorção de azoto a -196°C , $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ ^[11];

14

2. Método de de Dubinin-Raduskhevich

Através deste método é possível caracterizar o fenómeno de adsorção que apenas envolve o preenchimento do volume microporoso. A equação de Dubinin-Raduskhevich (DR) baseia-se na teoria potencial de Polany, é usada na forma linearizada^[10, 14]:

$$\log w^{\text{ads}} = \log w_0 - B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 (p/p^0) \quad \text{onde } B = 5,304 (R/E_0)^2 \quad \text{Equação 2. 4}$$

Onde:

- w^{ads} traduz o volume ocupado pela fase adsorvida;
- w_0 o volume microporoso, que se irá designar por V_{DR} ;
- E_0 a energia característica;
- T a temperatura a que o ensaio de adsorção ocorreu;
- β é o coeficiente de afinidade (apresenta o valor de 0,33 quando o adsorvato é o azoto, e 0,36 para o dióxido de carbono)^[27];
- p pressão de equilíbrio;
- p^0 é a pressão de saturação;

A representação gráfica de $\log w^{\text{ads}}$ vs $\log^2(p/p^0)$ traduz a equação DR numa recta cuja ordenada na origem é dada por $\log w_0$, sendo este o valor de volume microporoso. Esta representação gráfica é válida para uma gama de pressões relativas baixas, sendo que para pressões superiores apresenta desvios à linearidade devido à sua estrutura não ser exclusivamente microporosa^[10-11].

Aplicando este método na adsorção de azoto e CO₂, podem acontecer três situações^[10, 14].

- ✓ $V_{\text{DR}(\text{N}_2)} < V_{\text{DR}(\text{CO}_2)}$, situação que se verifica quando o material possui microporos muito estreitos, o que dificulta o estabelecimento do equilíbrio de adsorção das moléculas de azoto à temperatura a que o ensaio é realizado.
- ✓ $V_{\text{DR}(\text{N}_2)} \approx V_{\text{DR}(\text{CO}_2)}$, ocorre quando o material apresenta uma estrutura microporosa suficientemente larga que evita a ocorrência de limitações difusionais para as moléculas de azoto, à temperatura de -196 °C.
- ✓ $V_{\text{DR}(\text{N}_2)} > V_{\text{DR}(\text{CO}_2)}$, ocorre em carvões de apresentam elevados graus de activação. Quando não é possível obter resultados para adsorção de azoto a -196 °C para baixas pressões relativas ($p/p^0=0,01$), a extrapolação da curva característica para o azoto a -196 °C e para o CO₂ a 0 °C não é coincidente. Sendo assim a gama de pressões relativas a que se aplica a equação DR não é a mesma, o que faz com que o volume microporoso obtido a partir da adsorção de azoto seja superior ao obtido pela adsorção de dióxido de carbono.

15

O uso complementar das isotérmicas de adsorção de N₂ (- 196 °C) e CO₂ (0 °C) é importante para a caracterização dos carvões activados e do seu processo de activação porque permite uma melhor caracterização do volume correspondente aos microporos estreitos e largos, e também caracteriza a mesoporosidade^[10].

3. Método empírico de análise de isotérmicas – Método α_s

Existem alguns métodos empíricos para determinar a estrutura microporosa de um carvão activado, que consistem na comparação directa entre a isotérmica deste com uma isotérmica padrão de um material não poroso mas com as mesmas características superficiais^[10, 14, 23].

Com o objectivo de determinar o volume microporoso, Sing^[27], substituiu a variável n^{ads} para n_s , que traduz a quantidade adsorvida a um determinado valor de pressão relativa $(p/p^0)_s$. Convencionou-se $(p/p^0)_s=0,4$ de modo a garantir o preenchimento total dos microporos.

É traçada uma isotérmica padrão reduzida, dividindo os valores da quantidade adsorvida, n , por $n_{0,4}$ (a quantidade adsorvida pelo material de referência a $p/p^0 = 0,4$). O quociente $n/n_{0,4}$ é designado por α_s e a isotérmica para o material de referência é obtida representando graficamente α_s em função de p/p^0 .

A curva α_s é construída a partir dos dados de um determinado sistema gás-sólido específico:

$$\frac{a_{teste}}{a_{ref}} = \frac{n_{teste} / (n_{ref})_{0,4}}{n_{ref} / (n_{ref})_{0,4}} \quad \text{Equação 2.5}$$

em que $n_{ref} / (n_{ref})_{0,4} = \alpha_s$.

Fazendo $n_{teste} / \alpha_s = S_s$ obtemos:

$$a_{teste} = \frac{a_{ref}}{(n_{ref})_{0,4}} \times S_s \quad \text{Equação 2.6}$$

em que a_{ref} representa a área superficial aparente do material de referência.

A aplicação deste método não é restrita à adsorção de azoto e pode ser aplicado a qualquer sistema gás-sólido. Além disso, podem ser usados diferentes sólidos como materiais de referência para a construção da curva α_s .

Na figura 2.7, estão representadas as curvas α_s para sólidos não porosos, microporosos e mesoporosos^[11]. A recta 1 e a curva 2 correspondem a sólidos não porosos e mesoporos, respectivamente. Para a curva 2, observa-se um desvio positivo para valores elevados α_s , revelando efeitos de condensação capilar nos mesoporos. As rectas 3 e 4 correspondem a um sólido microporoso e a um sólido que apresenta micro e mesoporosidade, respectivamente. Desvios negativos para valores baixos de α_s indicam microporosidade no sólido.

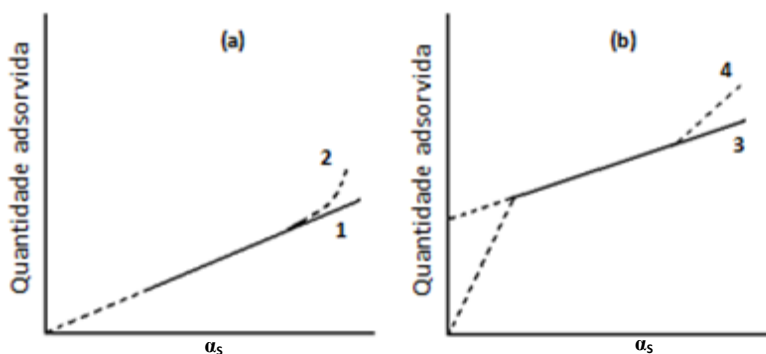


Figura 2.7 - Representações esquemáticas das curvas α_s para diferentes tipos de adsorventes (adaptada de [11]).

Na figura 2.7 **a)**, o declive da recta fornece uma medida da área superficial do sólido, enquanto em **b)**, o declive da parte linear da representação é proporcional ao valor da área externa do adsorvente. A extrapolação da parte linear até ao eixo das ordenadas permite obter uma estimativa do volume microporoso, convertendo a quantidade adsorvida em volume líquido, através da densidade do adsorvato no estado líquido.

Na figura 2.8 apresenta-se a representação α_s vulgarmente obtida a partir dos dados de adsorção em carvões activados. Esta representação, apresenta duas secções lineares. A primeira secção observa-se normalmente para valores de $\alpha_s < 1$ ($p/p^0 < 0,4$), permitindo estimar o volume dos microporos mais estreitos (ultramicroporos - $V_{\alpha Ultra}$) pela extrapolação para a origem. A segunda zona linear, encontra-se normalmente para valores de α_s mais elevados ($1 < \alpha_s < 2$) e a intersecção com o eixo das ordenadas fornece o valor do volume microporoso total ($V_{\alpha Total}$). A diferença entre $V_{\alpha Total}$ e $V_{\alpha Ultra}$ corresponde ao volume de supermicroporos ($V_{\alpha Super}$).

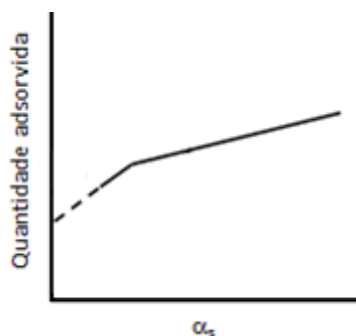


Figura 2.8 – Representação α_s hipotética para adsorventes microporosos.

2.3.2 Caracterização química e estrutural

Depois de analisar a estrutura porosa do carvão activado é necessário analisar e identificar a sua química superficial, pois são as espécies químicas presentes na superfície que irão definir a sua possível aplicação como catalisador, ou como adsorvente de gases ou líquidos, etc.. Muitos carvões activados podem apresentar estrutura porosa semelhante mas comportamentos muito diferentes quando comparados com o mesmo adsorvato, este comportamento é explicado pelas diferenças na sua superfície^[12].

Análise elementar

Os carvões activados são constituídos maioritariamente por átomos de carbono e podem apresentar na sua estrutura heteroátomos ligados quimicamente à sua superfície. A quantidade de heteroátomos presente pode resultar da matéria-prima utilizada da activação ou de tratamentos posteriores^[11, 14].

Os heteroátomos que se quantificam por análise elementar são o carbono, o oxigénio, o hidrogénio, o azoto e o enxofre. A partir da percentagem destes átomos existente no material é possível ter uma estimativa dos grupos funcionais existentes na sua superfície. Para tal, é quantificada a existência de cada um dos elementos a elevadas temperaturas (~1200 °C) sob fluxo de oxigénio.

Como resultado da completa combustão da amostra na presença de oxigénio todo o carbono é reduzido a dióxido de carbono, o hidrogénio a vapor de água, o enxofre a dióxido de enxofre e o azoto a N₂ gasoso por limalhas de cobre^[28].

As técnicas de detecção variam consoante o aparelho comercial escolhido, mas pretende-se sempre que o seu grau de precisão seja o mais elevado possível, apresentando erros absolutos na ordem dos 0,3% (m/m) e limites de detecção entre 0,01 e 0,1%. Nestas técnicas incluem-se a reacção com diferentes reagentes, quimiluminescência, coulometria ou mesmo sensores químicos de base electroquímica^[28].

pH_{PZC} – Ponto de carga Zero

A química de um carvão activado é caracterizada pela existência dos grupos funcionais à sua superfície que podem ter carácter ácido ou básico. Esta característica depende directamente na existência destes complexos superficiais, principalmente dos que contêm oxigénio.

Um carvão ao ser imerso numa solução aquosa desenvolve a sua carga superficial que advém a dissociação destes complexos ou da adsorção de iões da solução^[28].

Em solução, ácidos de Brönsted tendem a doar os seus protões às moléculas da água, ficando a espécie desprotonada carregada negativamente. Por outro lado, bases de Lewis ligam-se aos protões em solução originando-se uma espécie carregada positivamente. Como os complexos superficiais neste tipo de carvões são essencialmente constituídos por oxigénio, este vai funcionar como ácido de Brönsted, doando os seus protões no meio aquoso^[9, 28].

No modelo apresentado por Noh e Schwarz[29], considera-se quando o pH_{PZC} é igual a 7 o pH da mistura (carvão-água) será independente da massa da amostra existente. Quando o pH_{PZC} é diferente de 7, esta variação é consequência da dissociação de grupos ionizáveis na superfície. Os carvões que apresentam um $pH_{PZC} < 7$ são denominados carvões ácidos enquanto os carvões básicos têm $pH_{PZC} > 7$. Esta variação é verificada devido a dissociação dos grupos ionizáveis à superfície do carvão^[28-29].

A medição do pH é feita para as várias soluções da mesma amostra, fazendo variar a percentagem mássica da mesma para cada uma dessas soluções, ou então, partindo de uma única solução e fazendo diluições e medições de pH sucessivas^[29].

19

Para que o método seja o mais correcto possível, é necessário que as amostras sejam bem secas e a razão sólido/água não deverá ser superior a 10%.

2.4 Aplicações dos carvões activados

Um dos principais objectivos da aplicação de processos catalíticos é a minimização de resíduos, evitando a formação de produtos secundários indesejáveis tanto para os humanos como para o meio ambiente^[2]. A escolha correcta de um catalisador torna-se vantajosa tanto ao nível económico como também ambiental, uma vez que a sua utilização pode permitir obter a eliminação do uso de solventes, o aumento da eficiência energética, a diminuição de formação de derivados e o melhorar da economia do processo^[2, 4].

Como foi referido anteriormente, a aplicação de carvões activados é vasta devido às suas capacidades adsorventes e actividade dos seus centros activos. No presente trabalho iremos estudar as propriedades catalíticas deste tipo de materiais porosos através de uma reacção de esterificação para síntese de compostos orgânicos que estão aprovados para aplicação como aromas na indústria alimentar.

Podemos enumerar algumas vantagens nas escolhas destes materiais como catalisadores e suportes de catalisadores^[14, 30]:

- ✓ Resistentes a meios básicos e ácidos;
- ✓ A estrutura é estável a temperaturas elevadas, mesmo sendo superiores a 800 °C;
- ✓ Distribuição de tamanho de poros ajustável para a aplicação desejada;
- ✓ Propriedades químicas da superfície podem ser facilmente modificadas de modo a serem hidrofílicas ou hidrofóbicas.
- ✓ Podem ser preparados de diferentes formas físicas: granulados, pós, fibras de carvão, entre outros.
- ✓ Facilmente regenerados;
- ✓ Mais baratos do que outros suportes catalíticos como a alumina ou a sílica;

A grande flexibilidade no uso destes materiais porosos como suporte para reacções catalíticas heterogéneas decorre das propriedades físicas e químicas da sua estrutura^[30].

20

Os carvões activados têm áreas superficiais específicas elevadas em relação a outros suportes catalíticos mais convencionais (alumina e sílica), tendo por isso um número bastante elevado de centros activos. No entanto, o facto dos centros activos se localizarem usualmente na estrutura microporosa pode levar à ocorrência de impedimentos difusionais tanto dos reagentes como dos produtos. Outro papel importante é a actividade reaccional do centro activo, pois os complexos superficiais podem ter pouca ou muita reactividade^[31].

2.4.1 Catálise

Segundo a IUPAC, o termo “*catálise*” define o fenómeno pelo qual uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria – o **catalisador** – aumenta a velocidade de uma reacção química, não sendo consumido durante o processo. Apesar de este não ser consumido ocorrem vários mecanismos que levam à sua desactivação, perdendo a sua actividade e influência na reacção^[24].

Podem identificar-se vários tipos de catálise:

- Homogénea ou Molecular – ocorre quando os reagentes e o catalisador se encontram na mesma fase;
- Heterogénea – ocorre entre reagentes e catalisadores mas em fases diferentes;
- Enzimática ou biocatálise – utilização de uma enzima como catalisador, o que a coloca num carácter intermédio entre os dois tipos de catálise anteriores;

A catálise mais usada na indústria é a heterogénea, onde o sólido poroso funciona como catalisador e os reagentes poderão ser gases ou líquidos. Uma das principais vantagens deste tipo de catálise em relação à homogénea é o facto de os processos de separação do catalisador serem mais simples e energética e economicamente mais favoráveis, do que quando a mistura reaccional se encontra numa só fase^[24].

Uma das propriedades mais importantes dos catalisadores heterogéneos é a sua **selectividade**, ou seja, partindo dos mesmos reagentes podemos obter vários produtos e o uso de um catalisador específico poderá favorecer a formação de apenas um destes possíveis produtos.

Outra propriedade importante é a **actividade**, a qual corresponde ao efeito que a utilização do catalisador tem na velocidade de reacção, sendo esta propriedade bastante utilizada na comparação de diferentes catalisadores para a mesma reacção. Podemos facilmente classificar um catalisador mais activo como aquele que permite atingir rápidas velocidades de reacção à temperatura mais baixa^[24].

Os diferentes tipos de catalisadores sólidos mais utilizados são zeólitos, resinas de permuta iónica, argilas, heteropoliácidos, carvões activados, entre outros.

2.4.2 Esterificação

Para estudar a capacidade catalítica dos carvões sintetizados procedeu-se ao estudo de duas reacções de esterificação na síntese de dois aromas diferentes muito usados na indústria alimentar e indústria de química fina.

A esterificação encontra muitas e importantes aplicações industriais. A produção de ésteres tem um papel importante na produção de aromas, fragrâncias, solventes, pesticidas / herbicidas e até agentes medicinais^[32]. Numa reacção de esterificação um ácido carboxílico reage com um álcool dando origem a um éster e água. Estas reacções ocorrem na presença de um catalisador ácido e são reacções reversíveis, ou seja pode

ocorrer a hidrólise do éster^[33]. A ausência de um catalisador torna-as muito lentas e com conversões muito baixas.

Uma reacção deste tipo apresenta o seguinte mecanismos na presença de um catalisador ácido:

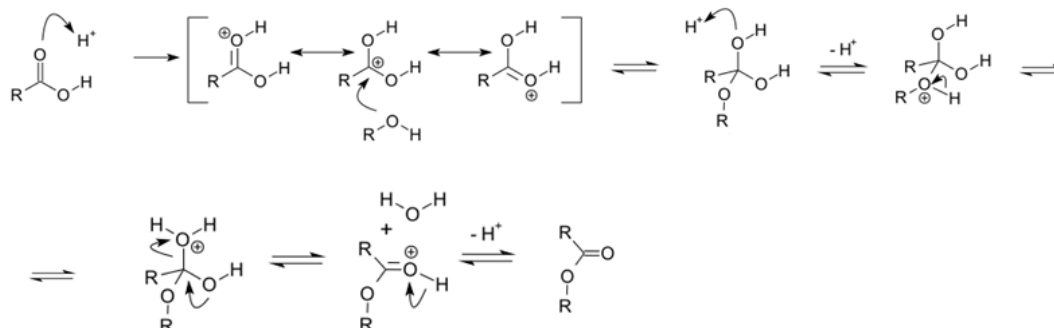


Figura 2.9 – Mecanismo de uma reacção de esterificação (adaptado de [32])

Uma das reacções estudadas foi a síntese do acetato isoamílico a partir da reacção de esterificação entre o ácido acético e o álcool isoamílico. Esta reacção é muito usada na indústria para produzir o aroma artificial de banana para uso em alimentos e bebidas^[33]. Este éster tem ainda um grande número de outras aplicações como seja na manufactura de seda artificial, de couro, em acabamentos têxteis, vernizes à prova de água, solvente para taninos, entre outras^[33].

22

A outra reacção estudada, foi a síntese o aroma artificial da pêra usando como álcool o propanol^[34].

Tradicionalmente esta reacção é realizada por catálise homogénea recorrendo a ácidos inorgânicos fortes, como o ácido sulfúrico ou o ácido clorídrico. No entanto estes são compostos muito corrosivos e exigem processos de neutralização e lavagem após a reacção, o que não só encarece o processo como aumenta o seu impacto ambiental. A aplicação de catalisadores sólidos pode apresentar diversas vantagens: a recuperação do catalisador é facilmente conseguida por filtração; é possível a operação continua em colunas; o aumento de selectividade com diminuição de subprodutos e consequente aumento da pureza do produto obtido; entre outras. Assim, o uso de catalisadores sólidos pode representar uma simplificação do processo e um aumento de eficiência.

A aplicação de carvões microporosos como catalisadores sólidos tem sido objecto de vários estudos, e estes materiais têm-se revelado muito promissores na área da catálise. Neste trabalho, os carvões obtidos a partir de resíduos são um produto de elevado valor acrescentado que serão aplicados como catalisadores sólidos ácidos para a reacção de esterificação

3. Parte experimental

3.1 Preparação dos Carvões

Na preparação das diferentes amostras procedeu-se à activação química, que consiste no contacto entre o agente activante químico e um precursor carbonáceo. A amostra impregnada sofre um tratamento térmico e por fim procede-se à fase de lavagem, para a remoção do agente químico remanescente e possíveis produtos formados durante a combustão^[22].

No caso do presente trabalho, os carvões foram preparados a partir de desperdícios de sisal, fornecidos pela empresa **Cordex**, e correspondem a desperdícios do fabrico de cordas. Os desperdícios de corda foram cortados em pequenas fracções de modo a obter fibras com, aproximadamente, 1 cm de comprimento, as quais foram posteriormente impregnadas com uma solução aquosa de KOH (agente activante) na proporção desejada.

3.1.1 Impregnação

Para avaliar o efeito da quantidade de agente activante foram preparadas amostras com diferentes proporções (em massa) de sisal e agente activante, nomeadamente, a 1:0,5, 1:1 e 1:2 (sisal:KOH). O agente activante (KOH – Panreac, 85%) foi pesado e dissolvido na quantidade mínima de água. Para proceder à impregnação misturou-se a solução obtida com o sisal num vaso de porcelana. É importante que toda a matéria-prima fique submersa no líquido para garantir um contacto eficaz entre o precursor e o agente químico. A mistura ficou sob agitação durante 24h, de modo a garantir que o agente químico se encontra bem impregnado no material precursor, sendo em seguida colocada numa estufa a 100 °C até estar completamente seca.

3.1.2 Activação

Nesta fase a amostra de sisal impregnada com KOH foi sujeita a um tratamento térmico sob atmosfera inerte. Para ser submetido a este tratamento o sisal impregnado foi colocado no interior de um pequeno tubo de porcelana cujas extremidades estavam tapadas com rede de aço inoxidável. Este tubo foi inserido no forno tubular (Thermolyne, modelo 21100), sob um fluxo de azoto de 5 cm³/s de modo a arrastar os gases produzidos durante a transformação do sisal. Nas figuras 3.10 e 3.11 reproduz-se o esquema da montagem onde se realizaram os tratamentos, e o perfil de temperatura escolhido, respectivamente.

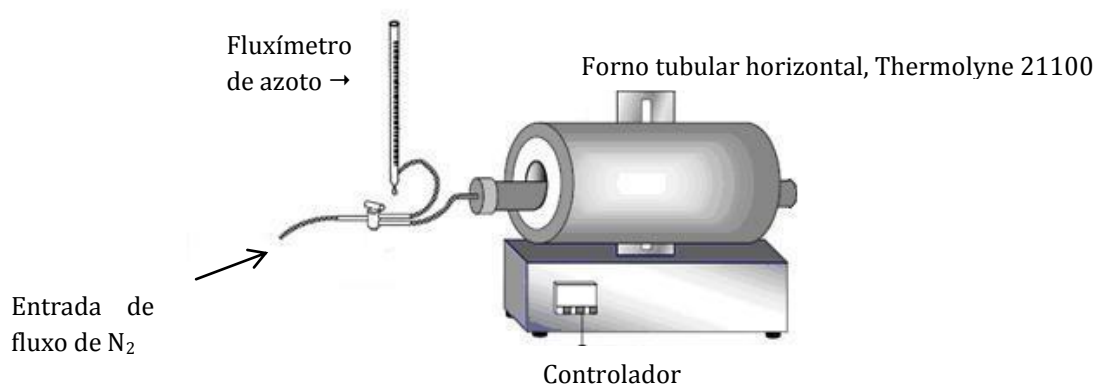


Figura 3.10 – Esquema da montagem usada na preparação dos carvões activados.

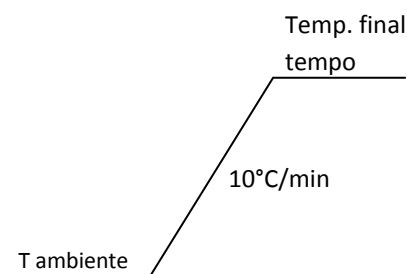


Figura 3.11 – Perfi de temperatura da carbonização usado na preparação dos carvões.

Para as diferentes impregnações, realizaram-se tratamentos a diferentes temperaturas: 600, 700 e 800 °C e a diferentes tempos de activação: 30 min, 1 e 2 horas.

Terminada a activação, a amostra foi mantida dentro do forno até atingir a temperatura ambiente, de modo a garantir um arrefecimento gradual em atmosfera inerte. Depois de terem sido cuidadosamente lavadas com água destilada, as amostras foram secas na estufa a 100 °C, pesadas de forma a determinar o rendimento da preparação e armazenadas. Todas as amostras foram catalogadas segundo a expressão: proporção em massa(sisal:KOH)/temperatura de activação (°C) /tempo (h).

Na tabela seguinte estão apresentadas todas as amostras preparadas segundo o procedimento experimental descrito anteriormente.

Tabela 3.1 – Condições experimentais e designação das amostras preparadas a partir de sisal por activação com KOH.

Proporção (sisal:KOH)	Temp. (°C)	Tempo de activação (h)	Designação
1:0,5	600	1	1:0,5/600/1
		2	1:0,5/600/2
		0,5	1:0,5/700/0,5
	700	1	1:0,5/700/1
		2	1:0,5/700/2
		0,5	1:0,5/800/0,5
	800	1	1:0,5/800/1
		2	1:0,5/800/2
		0,5	1:0,5/900/0,5
	900	1	1:0,5/900/1
		2	1:0,5/900/2
		0,5	1:0,5/1000/0,5
1:1	600	1	1:1/600/1
		2	1:1/600/2
		0,5	1:1/700/0,5
	700	1	1:1/700/1
		2	1:1/700/2
		0,5	1:1/800/0,5
1:2	600	1	1:2/600/1
		2	1:2/600/2
	700	1	1:2/700/1
		2	1:2/700/2

3.2 Procedimentos de caracterização dos carvões

3.2.1 Caracterização da estrutura porosa

Isotérmicas de azoto (-196 °C)

Para a determinação das áreas específicas aparentes e volumes de porosos, foram usados os dados de adsorção de azoto a -196 °C obtidos no aparelho ASAP 2010 da Micromeritics, ver figura 3.12. Este equipamento executa a adsorção e desadsorção de azoto de uma amostra, que foi previamente desgaseificada em vácuo. Esta desgaseificação consiste num tratamento térmico sob vácuo durante duas horas à temperatura de 300 °C, e tem como objectivo libertar a estrutura porosa de qualquer gás ou vapor retido na sua porosidade. As amostras foram inicialmente pesadas numa balança analítica, aproximadamente 50 mg, sendo novamente pesadas após o tratamento térmico a fim de determinar as massas de sólido limpo.



Figura 3.12 – Equipamento ASAP 2010, Micromeritics.

Tal como foi referido anteriormente, os resultados obtidos permitiram determinar as áreas específicas aparentes, A_{BET} , aplicando a equação BET numa gama $0,05 < p/p^0 < 0,15$ ^[22, 26]. Pelo método α_s foi feita uma análise mais detalhada da microporosidade, tendo sido avaliados os volumes correspondentes aos ultramicroporos, $V_{\alpha\text{Ultra}}$, isto é os poros com abertura $< 0,7$ nm, e volume de microporos mais largos, (supermicroporos, $0,7 < \phi < 2$ nm), $V_{\alpha\text{Super}}$ ^[22, 27].

26

3.2.2 Caracterização química

pH_{PZC}

Para caracterizar da química superficial dos carvões determinou-se o pH do ponto de carga zero, **pH_{PZC}** seguindo o procedimento descrito por Noh e Schwarz^[29]. Para a determinação deste parâmetro, os carvões são previamente secos numa estufa a 100 °C durante 24h de forma a eliminar toda a água adsorvida no carvão. Em seguida coloca-se 100 mg de amostra no interior de um pequeno frasco de vidro e adiciona-se a massa de água necessária para se obter a percentagem mássica desejada (não superior a 10%). A água usada neste procedimento é água desionizada obtida pelo sistema Milipore, que foi previamente fervida e arrefecida borbulhando N_2 gasoso. Depois de se ter adicionado a água ao carvão no frasco de vidro, borbulha-se com N_2 a fim de tornar o meio o mais inerte possível. Deixa-se sob agitação durante 48h, após o que se mede o pH com um eléctrodo 744 (Metrohm). Para além de se medir o pH de

cada amostra, faz-se igualmente a medida do valor correspondente à água Milipore para se obter o valor pH padrão. Para minimizar o erro das medições, para cada amostra são feitas 3 medições e respectiva lavagem do eléctrodo entre cada amostra.

Análise Elementar

Os testes de análise elementar foram realizados na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Univ. Nova de Lisboa.

A análise elementar das amostras (teor em C, H, S e N) foi realizada num aparelho CHNS Analyser (ThermoFinnigan Flash, EA, 1112 series).

Esta análise permitiu determinar as percentagens mássicas de carbono, hidrogénio, enxofre e azoto. A percentagem de oxigénio foi determinada por diferença entre a percentagem mássica total (100 %), e o somatório das percentagens mássicas dos elementos determinados.

3.3 Estudo Catalítico

27

Para estudar o efeito catalítico dos carvões sintetizados realizou-se uma reacção de esterificação na síntese de dois aromas artificiais bastante utilizados na indústria e de simples execução em laboratório. O seu comportamento cinético é bastante conhecido, normalmente ocorre baixas conversões com a ausência de catalisador ou conversões aceitáveis a altas temperaturas^[33]. Para que a reacção ocorra a temperaturas mais baixas e com conversões significativas é necessário utilizar suportes catalíticos com características ácidas, sejam eles ácidos de Bronsted ou sólidos porosos com centros ácidos. Para este estudo catalítico foram seleccionadas três amostras diferentes: 1:2/600/1h, 1:2/700/1h e 1:1/800/1h.

3.3.1 Oxidação dos carvões

De modo a aumentar o carácter ácido dos carvões escolhidos procede-se à sua oxidação com HNO_3 a 5M durante três horas a 90 °C.

O carvão foi colocado num balão de fundo redondo, juntamente com o ácido nítrico (5M) e um agitador magnético, sendo utilizados 20mL de ácido por grama de carvão. Foi acoplado um condensador de refluxo e o balão foi mergulhado num banho a óleo com controlo de temperatura. A reacção dá-se a 90 °C durante 3h. Após o tratamento

a solução foi arrefecida e decantada, e o carvão foi sucessivamente lavado com água deseionizada até pH neutro. Toda a operação de lavagem foi efectuada com o extremo cuidado para que as perdas sejam mínimas. A amostra é colocada numa estufa a 80 °C e posteriormente recolhida e pesada.

3.3.2 Reacção Química

As reacções estudadas no presente trabalho foram duas esterificações na presença das amostras oxidadas como catalisador, a síntese do acetato isoamílico e a síntese do acetato de propilo. Estes ésteres foram preparados a partir da reacção entre o ácido acético e os álcoois isoamílico e propanol, respectivamente.

A metodologia escolhida para a reacção foi proposta por Castanheiro^[35], bem como as condições dos ensaios. Para cada reacção foram utilizados 50 mg de cada amostra de carvão e utilizados 24 mmol de ácido acético e 15 mmol de álcool isoamílico, para a síntese do acetato isoamílico. Para a síntese do acetato de propila, foi utilizada a mesma massa de carvão e acido acético e 15 mmol de 1-propanol.

Todos os ensaios foram realizados num balão de fundo redondo com banho de óleo sob agitação mecânica à temperatura de 80 °C, com controlador de temperatura, e acoplado um condensador de refluxo acoplado ao reactor. Na figura 3.13 encontra-se um esquema do reactor batch utilizado nos ensaios catalíticos.

28



Figura 3.13 – Montagem do reactor *batch* utilizado nos ensaios catalíticos.

Periodicamente foram retiradas amostras e analisadas por cromatografia gasosa, usando um cromatógrafo KONIC HRGC-3000C, equipado com detector de ionização de chama. A coluna utilizada foi uma DB-1 com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0.25 mm. A temperatura do injector foi de 120 °C e a do detector 280 °C.

Após os ensaios todas as amostras de catalisador foram recuperadas e lavadas com acetona a fim de se estudar a perda de actividade dos carvões. Depois de lavadas e secas, são pesadas e reutilizadas numa nova síntese, em que a quantidade de reagente correspondente à massa de carvão^[35].

4. Apresentação e Discussão de Resultados

4.1 Análise de Isotérmica de N₂ (-196 °C)

As características texturais das amostras foram obtidas a partir da análise das isotérmicas de adsorção de azoto, o que permitiu obter a sua área superficial específica e volumes porosos.

Para determinar a área superficial específica das amostras, A_{BET} , foi utilizada a equação BET (Eq. 2.3). O volume poroso total, V_{Total} , foi determinado através da quantidade adsorvida a $p/p^0=0,95$, enquanto que o volume total de microporos, $V_{\alpha\text{Total}}$, e o volume de ultramicroporos, $V_{\alpha\text{Ultra}}$, foi determinado pelo método α_s ^[27]. O volume de supermicroporos, $V_{\alpha\text{Super}}$, foi determinado pela diferença entre $V_{\alpha\text{Total}} - V_{\alpha\text{Ultra}}$. O volume de mesoporos, V_{meso} , obteve-se pela diferença $V_{\text{Total}} - V_{\alpha\text{Total}}$.

Em seguida exemplifica-se a aplicação dos diversos métodos usados na análise das isotérmicas através dos resultados da isotérmica de adsorção de azoto na amostra 1:0,5/800/1, que se apresenta na Figura 4.14.

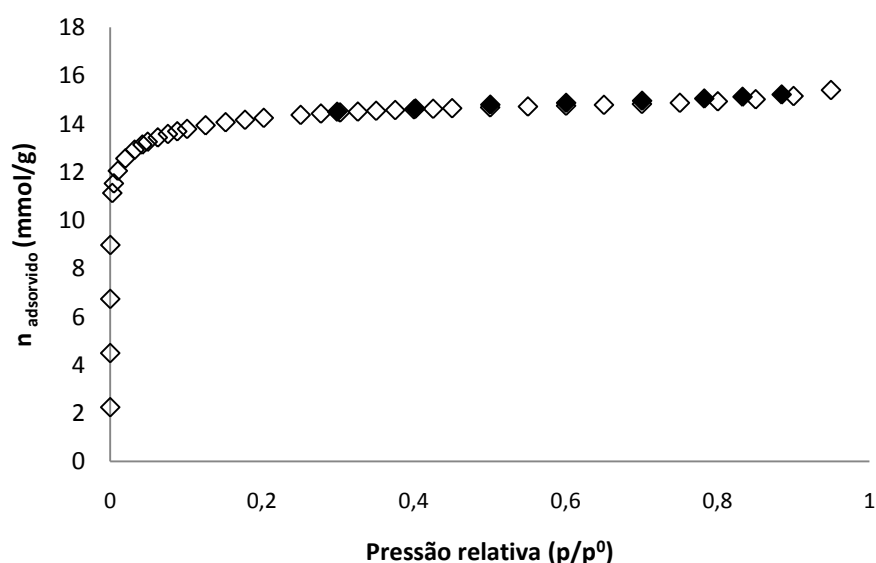


Figura 4.14 – Isotérmica de adsorção de N₂ a -196 °C da amostra 1:0,5/800/1. Os pontos de adsorção e são representados a (◇), e a desadsorção a (◆).

1. A_{BET} : Área específica aparente

Para a determinação da A_{BET} usaram-se os resultados experimentais relativos à gama de pressões relativas entre 0,05 e 0,15 para fazer a representação de $(p/p^0)/[n^{\text{ads}}(1-p/p^0)]$ vs p/p^0 (Figura 4. 15) de modo a obter a equação da recta correspondente^[10, 17, 22].

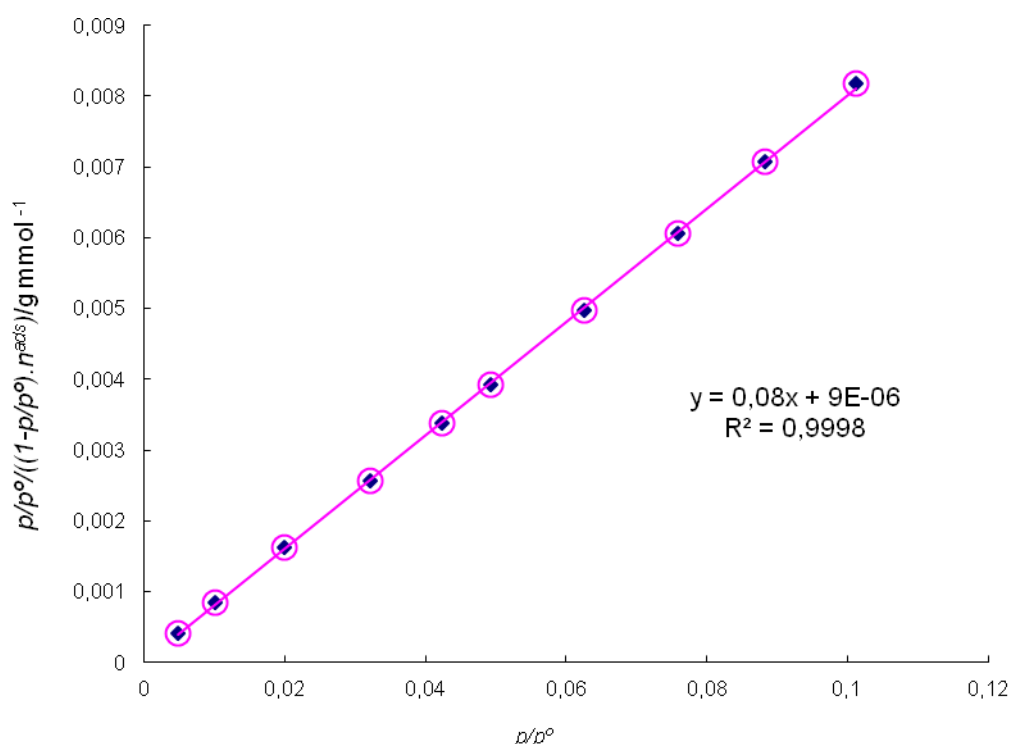


Figura 4.15 – Gráfico da equação de BET para a amostra 1:0,5/800/1.

O ajuste da equação BET aos valores experimentais permite pois obter o declive e a ordenada na origem, ou seja, para esta amostra: $m=0,08$ e $b=9,0 \times 10^{-6}$. Substituindo na equação 2.2 obtém-se o valor correspondente ao nº de moles que formam a monocamada:

$$n_m^a = \frac{1}{b + m} = \frac{1}{0,08 + 9,0 \times 10^{-6}} = 12,50 \text{ mmol g}^{-1} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1}$$

Usando a equação 2.3 pode por fim calcular-se o valor da área específica aparente:

$$A_{\text{BET}} = n_m^a \cdot N \cdot a_m = 1,25 \times 10^{-2} \times 6,022 \times 10^{23} \times 1,62 \times 10^{-19} = 1220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

2. Volumes porosos

Para caracterizar a microporosidade das amostras sintetizadas é necessário recorrer à representação gráfica da curva α_s usando como referência a isotérmica proposta por Rodríguez-Reinoso, 1987^[36], a qual foi obtida com um carvão não poroso.

Tal como se referiu na introdução, quando aplicado a carvões activados este método empírico caracteriza-se, de modo geral, por apresentar graficamente duas zonas lineares com ordenada na origem diferente de zero que indicam a presença de dois tipos de microporos. Tal como já foi referido na introdução teórica, o volume total de microporos é obtido por extrapolação para a origem da zona linear correspondente aos valores de pressão relativa superiores, usualmente para $\alpha_s > 1$. O valor total de ultramicroporos ($\emptyset < 0,7$ nm) é estimado por extrapolação para a origem da zona linear definida pelos valores correspondentes a valores de pressão mais baixos, normalmente numa gama entre $0,02 < \alpha_s < 0,4$ ^[22, 27]. Para determinar o volume total de supermicroporos existente no carvão, basta subtrair o volume total de ultramicroporos ($V_{\alpha Ultra}$) ao volume total de microporos ($V_{\alpha Total}$).

Na figura seguinte encontra-se exemplificado o modo como se determinou o valor de $V_{\alpha Ultra}$, (figura 4.15 a)), e o valor de $V_{\alpha Total}$ (figura 4.15 b)), no caso da amostra 1:0,5/800/1.

32

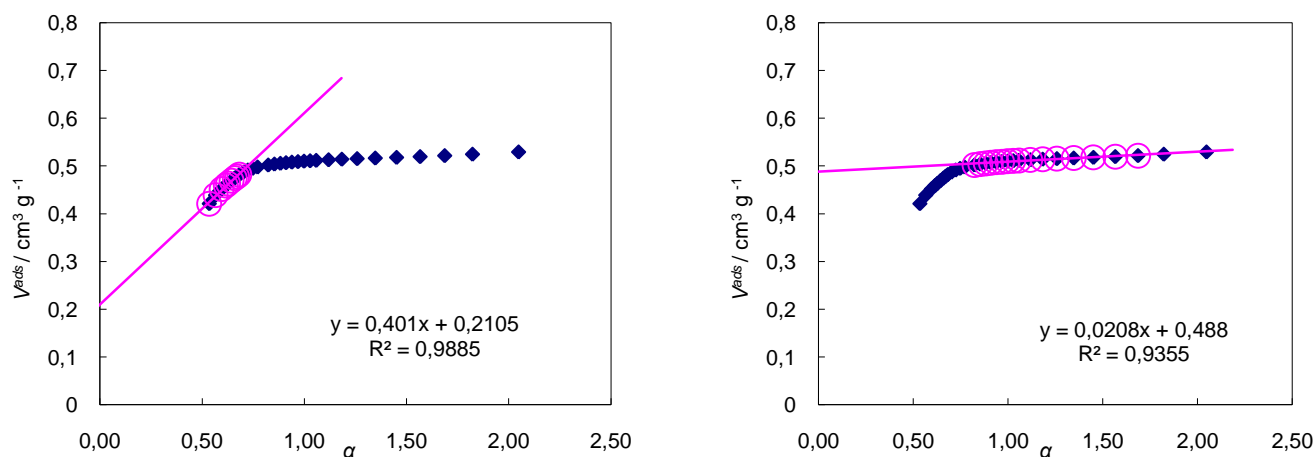


Figura 4.16 – Gráfico da curva α_s da amostra 1:0,5/800/1.

Pelas ordenadas na origem dos gráficos da figura 4.16 a) e 4.16 b), podemos concluir que para esta amostra o $V_{\alpha Ultra}$ é igual a $0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e o $V_{\alpha Total}$ é igual a $0,49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Então subtraindo o $V_{\alpha Ultra}$ ao $V_{\alpha Total}$, obtém-se $V_{\alpha Super}$, que neste caso corresponde a $0,28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

O volume poroso total é obtido a partir da isotérmica de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, considerado a quantidade adsorvida quando $p/p^0=0,95$, assim, facilmente se determina o V_{meso} pela diferença entre o $V_{\alpha\text{Total}}$ e o V_{Total} . Para este exemplo, V_{Total} é igual a $0,54\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ e V_{meso} é igual a $0,05\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$.

Na tabela 4.2 apresentam-se os resultados obtidos através da análise das isotérmicas de adsorção de azoto de todos os carvões sintetizados a partir sisal por activação química com KOH.

Tabela 4.2 – Valores de A_{BET} e volumes porosos dos carvões sintetizados.

Amostras	Método α_s					
	A_{BET} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_{Total}^b $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	$V_{\alpha\text{Total}}^a$ $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	$V_{\alpha\text{Ultra}}^a$ $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	$V_{\alpha\text{Super}}^a$ $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	V_{meso}^c $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$
Efeito da proporção						
1:0,5/600/1	564	0,23	0,22	0,17	0,05	0,01
1:1/600/1	752	0,32	0,31	0,15	0,16	0,01
1:2/600/1	698	0,30	0,26	0,13	0,13	0,04
1:0,5/700/1	566	0,25	0,23	0,10	0,13	0,02
1:1/700/1	884	0,37	0,35	0,20	0,15	0,02
1:2/700/1	1076	0,48	0,43	0,19	0,24	0,05
1:0,5/800/1	1220	0,54	0,49	0,21	0,28	0,05
1:1/800/1	1066	0,53	0,43	0,15	0,28	0,10
Efeito do tempo de activação						
1:1/600/1	752	0,32	0,31	0,15	0,16	0,01
1:1/600/2	707	0,35	0,30	0,08	0,22	0,05
1:0,5/700/0,5	562	0,23	0,22	0,16	0,06	0,01
1:0,5/700/1	566	0,25	0,23	0,10	0,13	0,02
1:0,5/700/2	615	0,31	0,23	0,10	0,13	0,08
1:1/700/0,5	792	0,38	0,35	0,22	0,13	0,03
1:1/700/1	884	0,37	0,35	0,20	0,15	0,02
1:0,5/800/0,5	810	0,40	0,35	0,14	0,21	0,05
1:0,5/800/1	1220	0,54	0,49	0,21	0,28	0,05
1:0,5/800/2	1019	0,47	0,43	0,18	0,25	0,04

^a V_{micro} – determinado pelo método α_s tendo como referência a isotérmica apresentada em [34].

^b V_{Total} – volume adsorvido a $p/p^0=0,95$.

^c V_{meso} – diferença entre V_{Total} e $V_{\alpha\text{Total}}$

Após o tratamento dos resultados, de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, é possível estudar o efeito dos diferentes parâmetros na síntese dos carvões: efeito da proporção (sisal:KOH) e tempo de activação (0,5 – 2 h).

4.2 Efeito da Proporção

Para avaliar o efeito da proporção nas propriedades das amostras preparam-se carvões onde se variou a proporção sisal:KOH entre 1:0,5, 1:1 e 1:2 (em massa). Na figura 4.17 apresentam-se as isotérmicas correspondentes às diferentes proporções, para a mesma temperatura e tempo de activação.

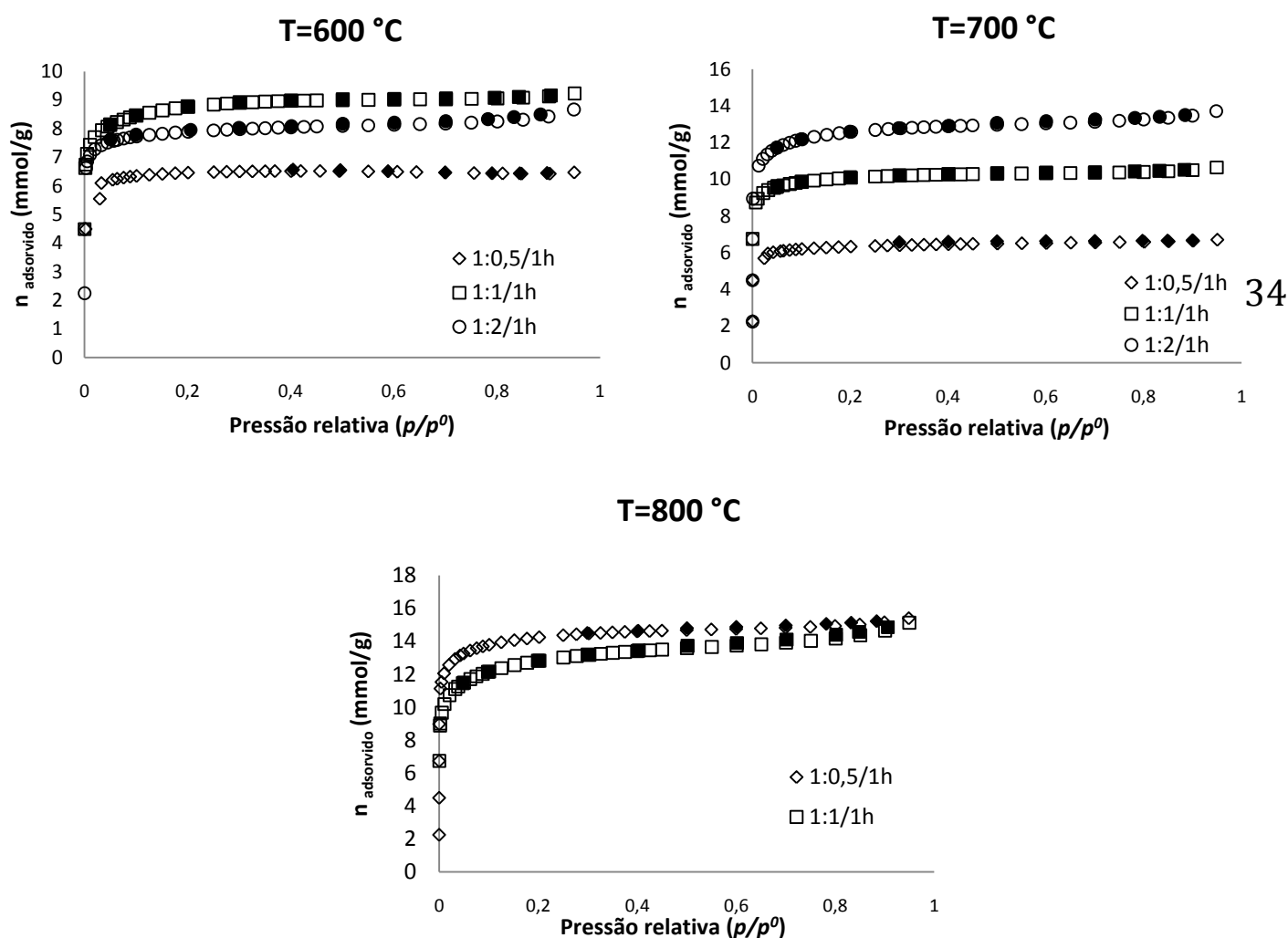


Figura 4.17 - Isotérmicas de adsorção de azoto a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para os carvões activados preparados com diferentes proporções sisal:KOH, a temperaturas de $600\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ e a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h; Os pontos de adsorção e desadsorção são representados, respectivamente, a vazio e a cheio.

Pela análise da figura anterior podemos concluir que todas as curvas correspondem a isotérmicas do tipo I, segundo a IUPAC^[27], o que revela o carácter essencialmente microporoso dos materiais preparados. De um modo geral, as curvas apresentam um “joelho” bem definido a pressões relativas baixas e um patamar paralelo ao eixo de abcissas, para pressões relativas mais elevadas, o que indica que os sólidos são exclusivamente microporosos, isto é, não têm praticamente nenhuma estrutura mesoporosa.

A análise da configuração das isotérmicas na zona de baixas pressões permite verificar que a curva fica progressivamente mais arredondada à medida que aumenta a quantidade de KOH presente, indicando a que a formação de microporos mais largos ($V_{\alpha\text{Super}}$) está progressivamente mais favorecida. Assim, o aumento da quantidade de agente activante leva a uma alteração da distribuição de tamanhos de microporos, no sentido de se obter uma distribuição mais larga.

No que se refere à mesoporosidade, constata-se que apenas no caso das amostras submetidas a 800 °C (especial no caso da amostra 1:1/800/1) há um nítido desvio positivo do patamar a pressões elevadas, indicativo de alguma da presença de alguma mesoporosidade. Os resultados da tabela 4.2 provam que, de facto, a amostra 1:1/800/1 é a que apresenta o valor de V_{meso} mais elevado no conjunto de materiais onde se estudou o efeito da proporção.

35

Apesar das isotérmicas das amostras sintetizadas apresentarem formas bastante idênticas, uma análise mais cuidada aos valores de A_{BET} e dos diversos volumes porosos permite demonstrar a influência dos diferentes parâmetros experimentais nas características texturais das amostras.

Na figura 4.18 apresenta-se a variação da A_{BET} com a proporção sisal:KOH para as diferentes temperaturas ensaiadas.

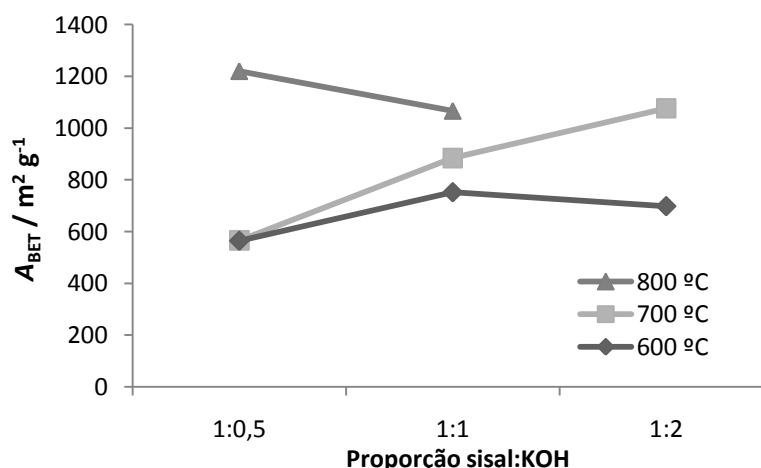


Figura 4.18 – Variação A_{BET} com a da proporção, sisal: KOH nas diferentes temperaturas.

Pela figura anterior é claro que se verificam evoluções diferentes dos valores de A_{BET} para as diferentes temperaturas.

Para 600 °C o aumento da proporção promove um aumento da área específica até à proporção de 1:1 e uma pequena diminuição para 1:2. No entanto, deve referir-se que a diferença entre os valores de A_{BET} das amostras 1:0,5/600/1 e 1:2/600/1 é apenas de $\sim 130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, isto é, não se trata de uma diferença muito significativa.

No caso da temperatura mais elevada, 800 °C, o decréscimo do valor de A_{BET} observa-se logo quando se aumenta a proporção de 1:0,5 para 1:1. Este comportamento está seguramente ligado às reacções de pirólise entre o precursor e o agente activante; para uma razão mais baixa está favorecida a formação da microporosidade, enquanto que para uma proporção mais elevada as reacções que se promovem vão levar a um consumo excessivo da matriz carbonácea impedindo o desenvolvimento da estrutura porosa. Deve no entanto referir-se que foi através de um tratamento a 800 °C que se obteve a amostra com maior valor de A_{BET} ($1220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) de todas as preparadas neste estudo - 1:0,5/800/1.

Para as amostras preparadas à temperatura de 700 °C observa-se o aumento progressivo da A_{BET} é com o aumento da proporção. Para esta temperatura, o desenvolvimento da área superficial aparente é pois largamente favorecido com o aumento da proporção, notando-se uma diferença de $510 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ entre os valores de A_{BET} das amostras preparadas com a proporção 1:0,5 e a proporção 1:2.

Na figura 4.19 estão representados os volumes microporosos para amostras obtidas com as diferentes proporções à mesma temperatura, o que permite comparar a influência da quantidade de agente activante no desenvolvimento da estrutura microporosa dos carvões obtidos por activação química do sisal com KOH.

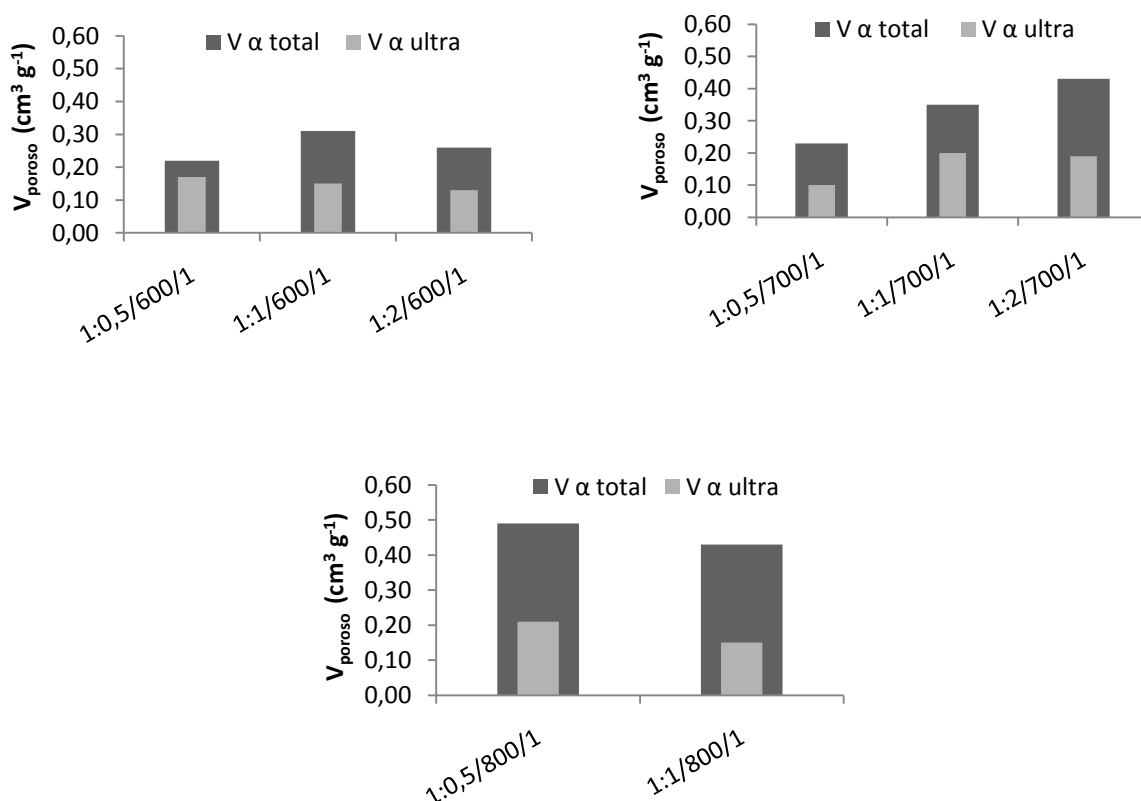


Figura 4.19 – Volume microporoso das amostras obtidas com as diferentes proporções (sisal:KOH) às diversas temperaturas ensaiadas e com um tempo de activação de 1h.

37

Pela figura 4.19 pode verificar-se que o volume microporoso total varia com a proporção de agente activante (KOH), de forma bastante idêntica à verificada para a A_{BET} .

Para as temperaturas de 600 °C e 700 °C, o aumento do teor de KOH leva, de um modo geral, ao aumento do volume correspondente aos supermicroporos, em resultado do alargamento dos microporos mais estreitos (ultramicroporos) promovido pelas reacções entre o KOH o material precursor durante o processo de activação.

No caso da temperatura de 800 °C o aumento da quantidade de KOH presente não se reflecte no $V_{\alpha \text{ Super}}$ mas sim no $V_{\alpha \text{ Ultra}}$ que decresce para a proporção mais elevada demonstrando que de facto as condições de preparação da amostra 1:1/800/1 são demasiado agressivas pois levam a um consumo menos controlado, e excessivo, da matriz carbonácea.

Em resumo, pode concluir-se que, no caso da temperatura de 700 °C, o aumento da proporção tem efeitos directos no desenvolvimento e aumento da área superficial aparente e volumes porosos. Para as outras temperaturas ensaiadas, 600 °C e 800 °C,

já não há uma proporcionalidade directa. Para calcinações a 600 °C o aumento de proporção levou a um ligeiro máximo tanto dos volumes porosos como da área superficial aparente quando usada a proporção de 1:1. A temperatura de 800 °C é a que permite o maior desenvolvimento de porosidade (amostra: 1:0,5/800/1) mas como corresponde às condições mais severas, leva a um decréscimo dos parâmetros texturais logo quando se aumenta a proporção de 1:0,5 para 1:1. Na proporção mais elevada o desenvolvimento da mesoporosidade começa a ser favorecido.

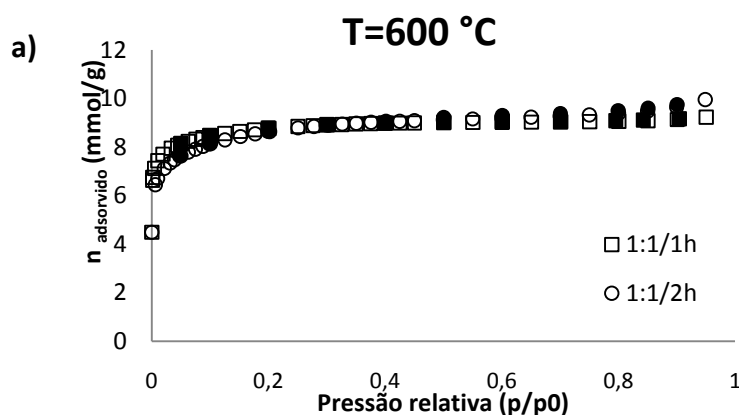
4.3 Efeito do tempo de activação

Para estudar o efeito do tempo de activação foram comparadas as amostras preparadas com a mesma proporção e sujeitas à mesma temperatura de activação mas com tempo de activação diferentes. Como se demonstrou pelos resultados apresentados no parágrafo anterior, a temperatura de 700 °C leva a um desenvolvimento monótono da porosidade com o aumento de proporção. Assim, para esta temperatura de activação foi feito o estudo da influência do tempo de activação usando duas proporções diferentes: 1:0,5 e 1:1 (sisal:KOH). Para as outras duas temperaturas o estudo limitou-se à proporção 1:1.

38

4.3.1 Temperatura – 600 °C

Na figura 4.20 estão representadas as isotérmicas de adsorção de azoto obtidas nas amostras preparadas com a proporção 1:1 à temperatura de 600 °C, durante 1 e 2 h:



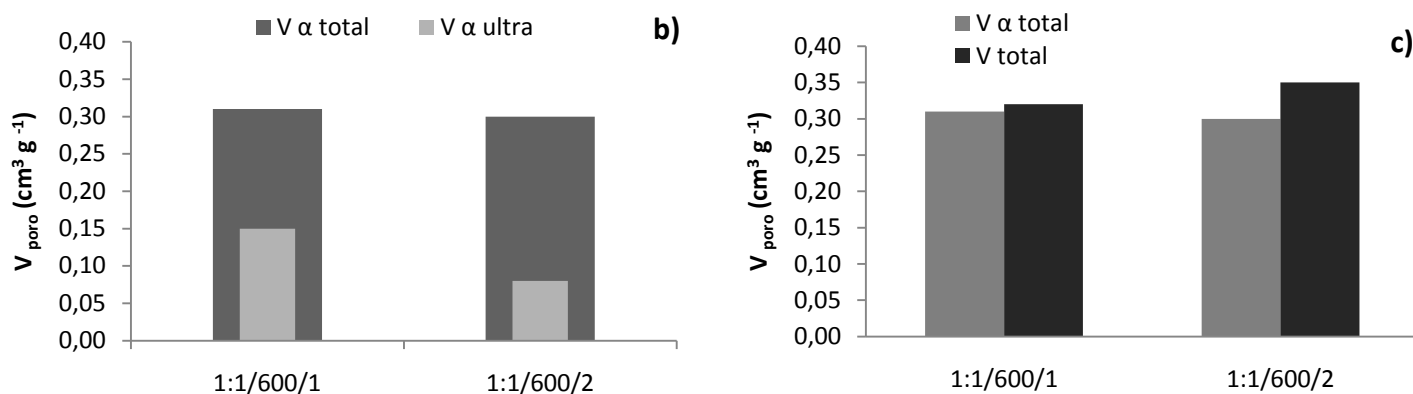


Figura 4.20 - Efeito do tempo de activação a 600°C nas amostras preparadas com uma proporção de 1:1: **a)** isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C ; **b)** comparação entre $V_{\alpha\text{Ultra}}$ e $V_{\alpha\text{Super}}$; **c)** comparação entre o volume poroso total e o volume microporoso.

As isotérmicas apresentadas na figura 4.20 **a)** têm ligeiras diferenças, nomeadamente, na região correspondente a baixas pressões. Pode verificar-se que o aumento do tempo de activação de 1 para 2 h leva à obtenção de uma curva mais arredondada denotando o maior desenvolvimento de microporos mais largos. É também possível verificar que a isotérmica da amostra activada durante 1 h apresenta um patamar muito bem definido para pressões relativas elevadas, revelando uma mesoporosidade quase nula; na curva da amostra 1:1/600/2 já se nota um ligeiro desvio positivo do patamar indicando a presença de alguma mesoporosidade.

Na Figura 4.20 **b)** encontra-se confrontação dos volumes dos microporos mais estreitos ($V_{\alpha\text{Ultra}}$) e dos microporos mais largos ($V_{\alpha\text{Super}}$), sendo visível um aumento do valor de $V_{\alpha\text{Super}}$ quando a activação se prolonga até 2 horas de activação. Este alargamento dos poros mais estreitos com o prolongar da activação está de acordo com a análise da configuração das isotérmicas feita acima. O ligeiro aumento da mesoporosidade após 2 h de activação, denotado pela forma das isotérmicas, é demonstrado de forma quantitativa na figura 4.20 **c)**.

Podemos concluir que ao prolongar a activação de amostras de sisal impregnadas com KOH com uma proporção de 1:1, à temperatura de 600°C , de 1 para 2h não se verificam grandes diferenças na área superficial aparente notando-se contudo algum alteração na estrutura porosa, no sentido da formação de microporos mais largos e do aparecimento de alguma mesoporosidade.

4.3.2 Temperatura – 700 °C

As isotérmicas representadas na figura 4.21 permitem avaliar a evolução da estrutura porosa dos materiais com a proporção 1:0,5 (sisal:KOH), à temperatura de 700 °C obtidos em função do tempo de activação a que foram submetidos.

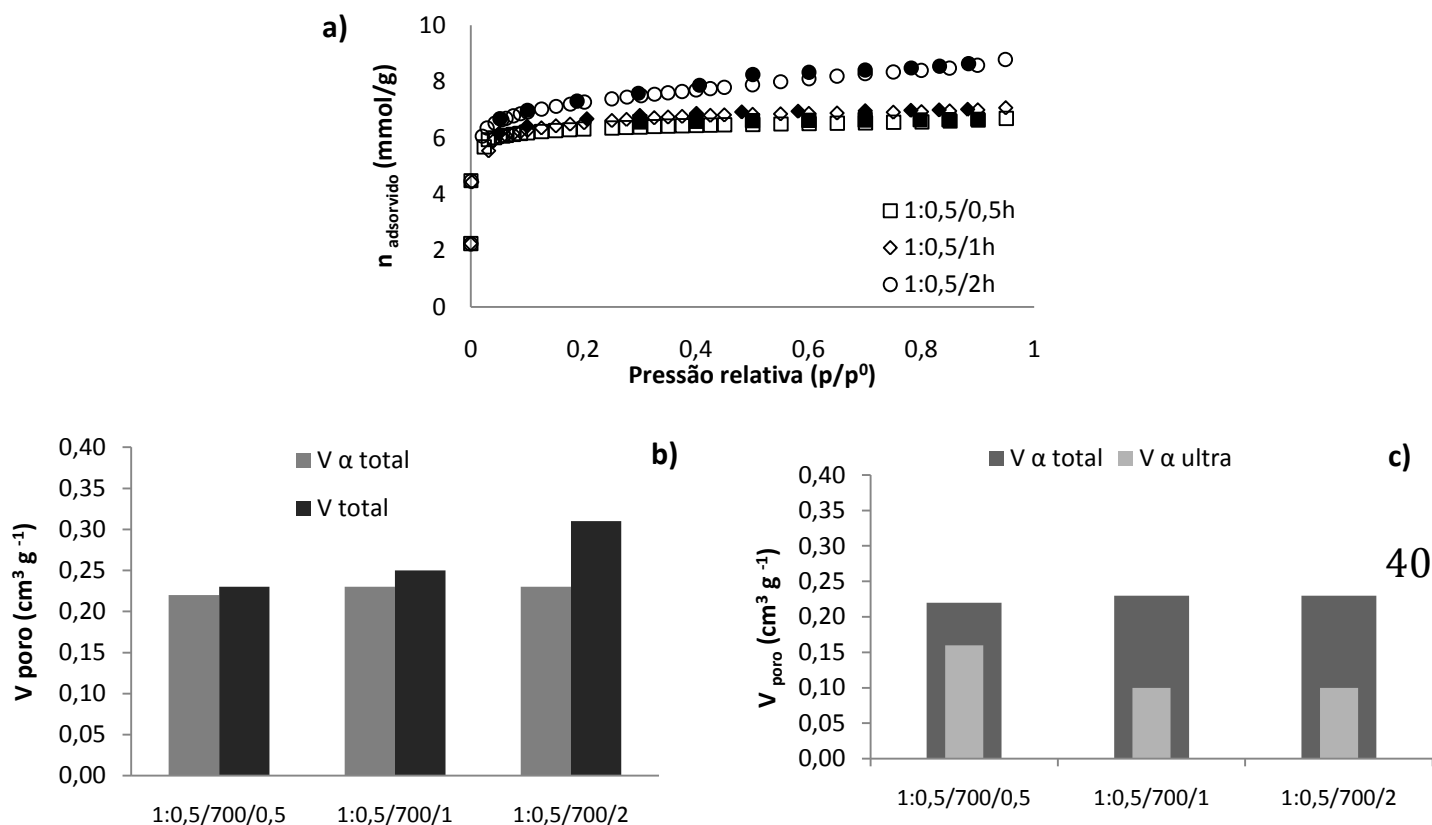


Figura 4.21 - Efeito do tempo de activação a 700°C nas amostras preparadas com uma proporção de 1:0,5: **a)** isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C; **b)** comparação entre o volume poroso total e o volume microporoso; **c)** comparação entre $V_{\alpha\text{Ultra}}$ e $V_{\alpha\text{Super}}$

Os resultados mostram que o prolongar a activação até 1h não produz grandes alterações na estrutura porosa; no entanto, o mesmo já não acontece ao fim de 2 horas, dado que a curva denota a presença de uma estrutura mesoporosa significativa. Este facto verifica-se igualmente para as activações realizadas à temperatura anterior.

A confrontação dos volumes porosos que se apresenta na figura 4.21 **b)** permite verificar que ao longo de tempo de activação a o volume total de microporos mantém-se constante, no entanto ao aumentar o tempo a que a amostra está sob a temperatura de 700 °C leva a um decréscimo do volume correspondente aos microporos mais estreitos associado ao desenvolvimento de microporos mais largos. Simultaneamente observa-se um aumento do volume mesoporoso, que atinge o valor de 0,08 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ quando o tratamento se prolonga por 2 horas de activação.

Pode assim concluir-se que para estas condições de temperatura e proporção sisal:KOH, o efeito do tempo de activação apenas leva a alterações nas características texturais (distribuição de microporos mais larga e mesoporosidade) quando se realizam tratamentos durante 2h.

Como anteriormente referido, para a temperatura de 700 °C foi igualmente estudado o efeito do tempo de activação para a proporção de 1:1. Prepararam-se duas amostras correspondentes aos tempos de activação: 30 min e 1h.

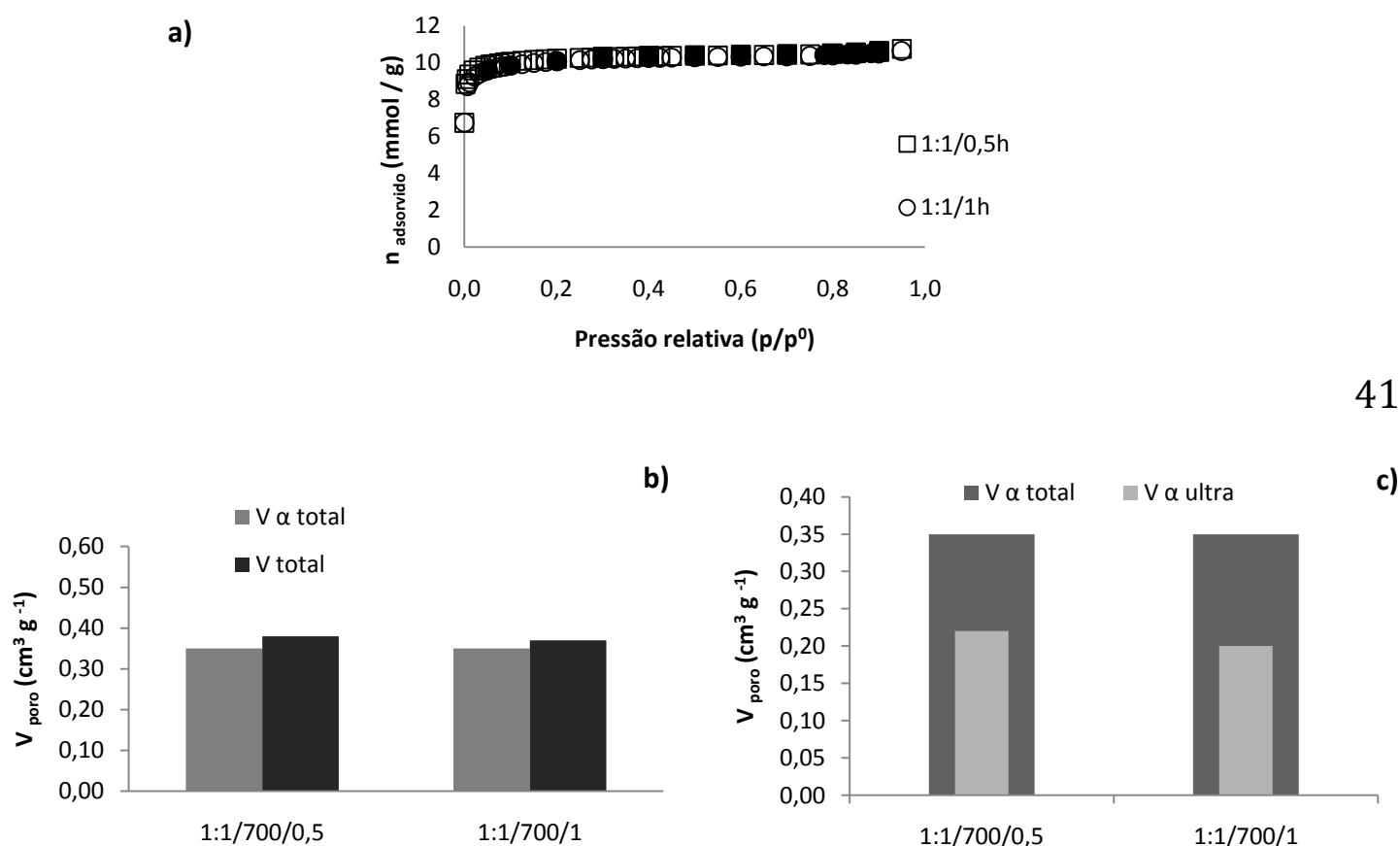


Figura 4.22 – Efeito do tempo de activação a 700°C nas amostras preparadas à proporção de 1:1: a) isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C; b) comparação entre o volume poroso total e o volume microporoso; c) comparação entre $V_{\alpha \text{Ultra}}$ e $V_{\alpha \text{Super}}$

Nas condições experimentais usadas, o efeito do tempo de activação promove poucas modificações na estrutura porosas das amostras. Verifica-se apenas um ligeiro aumento de área superficial aparente, de 792 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os 884 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ (figura 4.22 a)) quando a activação se prolonga de 30 min para 1h. Em relação aos volumes porosos, as alterações mostram-se igualmente muito ligeiras, não ocorrendo qualquer alteração nos volumes micro e mesoporoso (figura 4.22 b)), observando-se apenas um ligeiríssimo aumento de $V_{\alpha \text{Super}}$ (figura 4.22 c)).

A comparação dos resultados das amostras 1:0,5/700/0,5 e 1:1/700/1 demonstra que ao aumentar a quantidade de agente activante promove-se um desenvolvimento muito mais acentuado da porosidade, mesmo para tempos de activação curtos. No caso das amostras referidas verifica-se concretamente um aumento significativo (em muitos casos duplicam) de todos os volumes que caracterizam a microporosidade quando se recorre à proporção de 1:1.

4.3.3 Temperatura – 800 °C

Tal como efectuado para as temperaturas anteriores, estudou-se o efeito do tempo de tratamento (até 2 horas) na estrutura porosa das amostras de carvão activadas a 800 °C com a proporção de 1:0,5. As isotérmicas de adsorção de azoto (Figura 4.23) mostram que para estas condições experimentais o tempo de activação tem uma influência significativa nas características porosas das amostras.

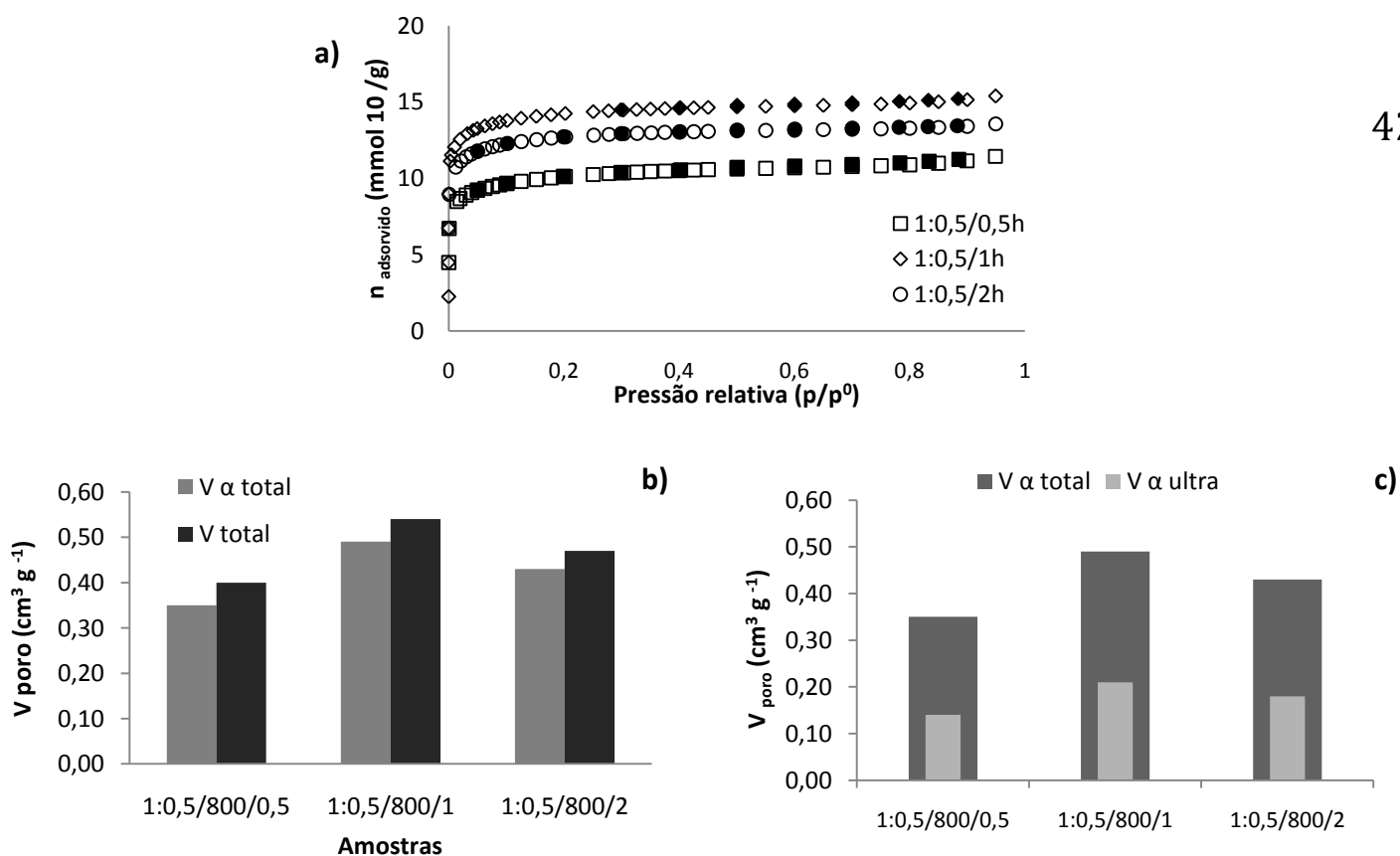


Figura 4.23 - Efeito do tempo de activação a 600 °C nas amostras preparadas com uma proporção de 1:0,5: **a)** isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C; **b)** comparação entre o volume poroso total e o volume microporoso; **c)** comparação entre $V_{\alpha \text{ Ultra}}$ e $V_{\alpha \text{ Super}}$

Apesar de todas as curvas mostrarem que qualquer que seja o tempo de activação, as amostras obtidas são sólidos maioritariamente microporos, denota-se a presença de alguma mesoporosidade, mesmo no caso do carvão preparado com apenas 30 minutos de activação. A grande diferença é na área superficial aparente, verificando-se que se atinge um máximo de A_{BET} ao fim de 1 hora ($1220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Ao estender o tratamento térmico até às 2 horas de activação a A_{BET} diminui cerca de 20 % (A_{BET} da amostra 1:0,5/800/2 = $1019 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Esta variação de na área específica mostra que 800 °C é uma temperatura demasiado elevada para realizar a activação do sisal com KOH, dado que para tempos de activação maiores que 1h leva ao consumo excessivo da sua estrutura carbonácea.

Pelos gráficos que se apresentam nas figuras 4.23 **b)** e 4.23 **c)** constata-se que os volumes que caracterizam a estrutura microporosa apresentam uma dependência com o tempo da activação idêntica à apresentada pela área específica aparente.

4.4 Caracterização química e estrutural

4.4.1 Análise elementar

A análise elementar permite quantificar as percentagens de carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio e enxofre presentes nos carvões sintetizados a partir de sisal. Na tabela seguinte encontram-se os resultados para as diferentes amostras:

Tabela 4.3 – Análise elementar em carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio e enxofre para os carvões preparados a partir de sisal.

Amostras	Análise elementar (% (m/m) com teor de cinzas)				
	C	H	N	O	S
Efeito da Proporção					
1:0,5/600/1	78,15	2,06	0,29	19,50	0,00
1:1/600/1	66,88	2,36	0,20	30,56	0,00
1:2/600/1	67,02	1,89	0,20	30,89	0,00
1:0,5/700/1	72,54	1,67	0,20	25,59	0,00
1:1/700/1	68,62	1,80	0,21	29,37	0,00
1:2/700/1	65,06	1,73	0,19	33,02	0,00
1:0,5/800/1	65,44	1,74	0,51	32,31	0,00
1:1/800/1	n. d.				
Efeito do tempo de activação					
1:1/600/1	66,88	2,36	0,20	30,56	0,00
1:1/600/2	68,56	2,06	0,25	29,13	0,00
1:0,5/700/0,5	71,61	2,32	0,19	25,88	0,00
1:0,5/700/1	72,54	1,67	0,20	25,59	0,00
1:0,5/700/2	65,05	2,10	0,21	32,64	0,00
1:1/700/0,5	69,26	1,84	0,22	28,68	0,00
1:1/700/1	68,62	1,80	0,21	29,37	0,00
1:0,5/800/0,5	65,20	1,21	0,25	33,34	0,00
1:0,5/800/1	65,44	1,74	0,51	32,31	0,00
1:0,5/800/2	n. d.				
$\alpha_{\text{sisal}}^{[22]}$	45,7	5,9	0,4	48,1	n.d.

n. d. – não determinado;

α – valores sem o seu conteúdo em cinzas;

Pela análise da tabela anterior verifica-se que os carvões obtidos apresentam, como era de esperar, elevadas quantidades de carbono. Os diferentes parâmetros experimentais modificados na preparação das amostras não revelaram provocar alterações significativas na composição elementar das amostras.

Outra análise importante é o facto de conseguir-se carvões com grande teor em carbono com pouca quantidade de KOH, e também com pouco tempo de activação. Veja-se o caso das amostras 1:0,5/600/1 e 1:0,5/700/0,5, com uma percentagem em carbono de 78,15% e 71,61%, respectivamente.

Ao analisar os resultados das amostras onde se avaliou o efeito da proporção, consegue-se reforçar algumas considerações apresentadas anteriormente. De um modo geral, com o aumento da proporção diminui o teor em carbono denotando o consumo mais acentuado da matriz em carbonácea com o aumento da quantidade de KOH presente.

Apesar dos valores que se apresentam na tabela 4.3 não estarem corrigidos do teor em cinza das amostras, a análise elementar demonstra que as amostras de carvão têm um grande aumento do teor em carbono, relativamente à matéria-prima precursora.

45

4.4.2 pH_{pZC}

Na tabela seguinte encontram-se os valores de pH para os quais a carga superficial dos carvões preparados é nula, pH_{pZC} , encontram-se ainda os valores de pH das amostras que foram sujeitas a um tratamento de oxidação com HNO_3 :

Tabela 4.4 – Valores de pH_{pZC} das amostras não oxidadas e oxidadas com HNO_3 .

Amostra	pH_{pZC}
Não Oxidadas	
1:2/700/1h	6,7
1:1/800/1h	6,6
1:2/600/1h	6,5
Oxidadas	
1:2/700/1h	2,8
1:1/800/1h	3,2
1:2/600/1h	2,8

Pela tabela anterior pode-se afirmar que os carvões obtidos a partir de sisal apresentam uma química superficial com características muito pouco ácidas, obtiveram-se pH_{pZC} muito próximos de 7.

Para aumentar a reactividade das amostras seleccionadas para os ensaios catalíticos houve a necessidade de recorrer a um tratamento oxidativo de modo a obter carvões com superfícies mais ácidas. As amostras, depois de oxidadas, revelaram-se com características bastante ácidas, apresentando valores de pH_{pzc} muito próximos de 3,0.

Apesar do reduzido número de amostras ensaiado, os resultados obtidos indicam que a alteração dos parâmetros experimentais utilizados na obtenção de carvões a partir de sisal não afecta a química superficial dos materiais. Os valores de pH_{pzc} determinados para as diferentes amostras são de facto muito semelhantes.

4.5 Comparação com os resultados obtidos para a activação química com KOH usando outros precursores

No laboratório onde se realizou esse estudo foram anteriormente efectuados trabalhos onde se preparam carvões activados com o mesmo agente activante, mas utilizado em materiais precursores diferentes.

Um dos materiais sujeito a activação química com KOH foi a cortiça, tendo sido avaliados os efeitos da quantidade de agente activante, da temperatura e do tempo de activação^[17].

Este material apresenta características físicas e mecânicas bem diferentes do sisal, contudo, o seu conteúdo em carbono é igualmente elevado, sendo igualmente um material lignocelulósico^[37].

Os materiais preparados a partir da cortiça tiveram várias aplicações, nomeadamente como adsorventes de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa^[18] e como adsorventes de compostos farmacêuticos em fase líquida^[38].

Apesar de estes carvões terem sido preparados em condições de activação diferentes, ao comparar as amostras com a mesma proporção, temperatura e tempo de activação verifica-se características texturais algo semelhantes.

De uma forma geral pode verificar-se, que ambos os precursores apresentam áreas superficiais semelhantes para as amostras que foram preparadas nas mesmas condições. Nomeadamente, para amostras de cortiça 1:1/600/2 e 0,5:1/800/2, que apresenta uma A_{BET} de $723 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, face as amostras obtidas a partir do sisal, A_{BET} de $707 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1019 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente^[17].

Comparando os volumes porosos obtidos, de uma forma geral, verifica-se uma maior presença de microporos mais largos ($V_{\alpha\text{Super}}$) nos carvões obtidos a partir de sisal. Este facto poderá revelar-se importante quando aplicação é realizada em fase líquida.

Os resultados apresentados por Carvalho^[17], relativamente ao efeito dos vários parâmetros nas características texturais dos carvões, demonstram que os efeitos da proporção precursor:KOH e do tempo de tratamento no caso da activação da cortiça apresentam a mesma tendência que os resultados obtidos para os carvões a partir do sisal. No caso concreto do efeito do tempo de activação, os resultados parecem indicar que no caso do sisal se consegue obter um desenvolvimento da porosidade semelhante com menor tempo de activação.

4.6 Comparação com os resultados obtidos para a activação de sisal com outro agente activante

No laboratório foram igualmente sintetizados carvões a partir de sisal e usado o carbonato de potássio (K_2CO_3) como agente activante^[22].

Todas as amostras foram preparadas da mesma forma que as neste trabalho, mas foram activadas apenas durante 1 hora sob atmosfera inerte.

Na tabela 4.5 estão apresentados os resultados obtidos para as amostras activadas nas mesmas condições com os diferentes agentes activantes, KOH e K_2CO_3 .

Tabela 4.5 – Comparação dos resultados obtidos para os diferentes agentes activantes.

		Método α_s			
		A_{BET}^a	$V_{\alpha Total}^a$	$V_{\alpha Ultra}^a$	$V_{\alpha Super}^a$
		($m^2 g^{-1}$)	$cm^3 g^{-1}$	$cm^3 g^{-1}$	$cm^3 g^{-1}$
Amostras					
Activação com KOH	1:0,5/600/1	564	0,22	0,17	0,05
	1:1/600/1	752	0,31	0,15	0,16
	1:0,5/700/1	566	0,23	0,10	0,13
	1:1/700/1	884	0,35	0,20	0,15
	1:0,5/800/1	1220	0,49	0,21	0,28
	1:1/800/1	1066	0,43	0,15	0,28
Activação com K_2CO_3 ^[22]	S/0,5:1/600*	394	0,17	0,12	0,05
	S/1:1/600*	556	0,25	0,14	0,11
	S/0,5:1/700*	1038	0,44	0,25	0,19
	S/1:1/700*	885	0,32	0,16	0,16
	S/0,5:1/800*	985	0,42	0,17	0,25
	S/1:1/800*	656	0,29	0,18	0,11

^a V_{micro} – determinado pelo método α_s tendo como referência a isotérmica apresentada em [34].

*Amostras retiradas de Mestre [22].

Como todas as amostras foram preparadas segundo as mesmas condições é possível realizar uma comparação directa aos dados obtidos.

De uma forma geral todas as amostras activadas com KOH possuem áreas superficiais aparentes muito superiores às das amostras activadas com o carbonato de potássio, excepto para a amostra S/0,5:1/700 que apresenta mais de o dobro que a amostra com KOH, cerca de $1038 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Nas condições experimentais ensaiadas verifica-se que comparativamente com a melhor amostra obtida com K_2CO_3 o KOH permitiu obter um carvão com uma área superficial aparente e um volume de supermicroporos, respectivamente 15 e 32 % superiores.

Considerando o efeito da temperatura de activação nas proporções de agente activante ensaiadas, verifica-se que com K_2CO_3 se obtêm os carvões com porosidade mais desenvolvida logo a 700°C enquanto com KOH é necessária uma temperatura de activação de 800°C . No que se refere ao efeito da proporção de agente activante nas séries preparadas a diferentes temperaturas, verifica-se que em ambos os casos a proporção agente activante:sisal de 0,5:1 é sempre a que permite obter amostras de carvão activado com maior desenvolvimento da porosidade.

5. Estudo Catalítico

De modo a identificar uma possível aplicação dos carvões sintetizados, foi realizado um estudo catalítico através de duas reacções de esterificação na síntese de dois ésteres que estão registados como aromas artificiais, acetato isoamílico – Aroma da **Banana** e acetato de propilo – Aroma da **Pêra**. Para este estudo catalítico foram escolhidas três amostras, 1:2/600/1, 1:2/700/1 e 1:1/800/1, previamente oxidadas com HNO_3 , e reutilizadas a fim de se estudar a perda da sua actividade.

Todas as reacções foram realizadas durante 24h, tal como as reutilizações, sendo as conversões determinadas através dos dados obtidos por GC.

5.1 Síntese do Acetato Isoamílico

A reacção de esterificação, esquematizada na figura seguinte (figura 5.24), ocorreu à temperatura de 80 °C, usando 15 mmol de álcool isoamílico, 24 mmol de ácido acético e 6 mmol de n-nonano, utilizado como composto padrão, na presença de 50 mg de cada amostra escolhida para este estudo.

50

Álcool isoamílico

Ácido Acético

Acetato isoamílico

Figura 5.24 – Reacção de Esterificação na síntese de Acetato isoamílico.

Na figura 5.25 encontram-se as conversões obtidas ao final de 24 horas de reacção utilizando os diferentes carvões como suporte catalítico.

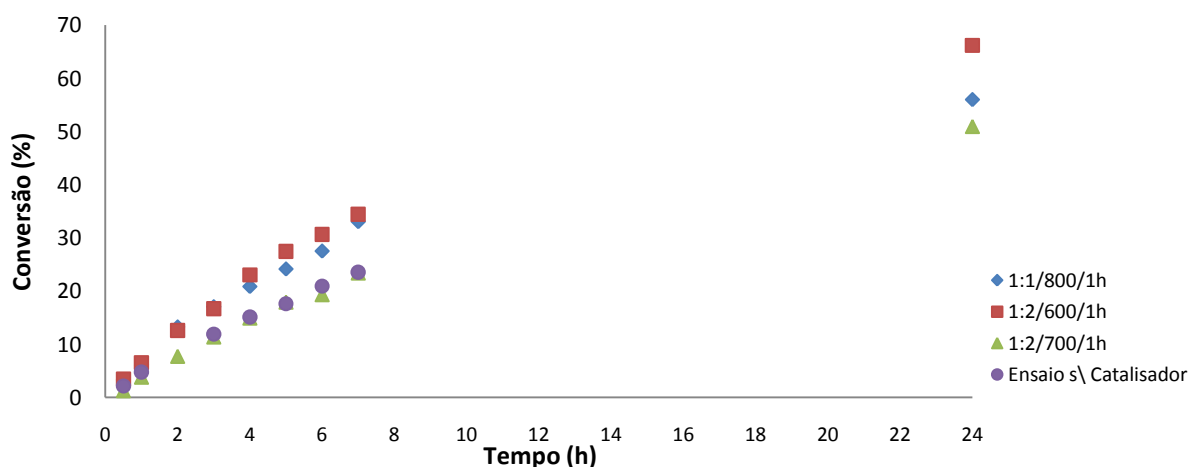


Figura 5.25 – Conversões obtidas na síntese do acetato isoamílico para as diferentes amostras.

Pelo gráfico da figura anterior podemos verificar que apenas duas amostras apresentam actividade catalítica ao fim de 7 horas, 1:1/800/1 e 1:2/600/1, apesar de apresentarem uma actividade muito fraca quando comparadas com as conversões obtidas na ausência de catalisador.

A amostra 1:2/700/1 apresenta conversões muito próximas do ensaio sem catalisador ao fim de 7 horas.

Este tipo de reacções estão dependentes de alguns factores externos que não estão directamente ligados às características texturais do carvão, mas que influenciam directamente nas conversões obtidas. Tais efeitos são, a temperatura reaccional, a massa de carvão utilizada, ou até mesmo os efeitos difusionais dos reagentes e produtos em relação de acessibilidade aos centros activos do carvão.

Uma das possíveis razões para obtermos conversões muito baixas nas primeiras 7 horas de reacção é a utilização solução aquosa de ácido acético. Este reagente poderá conter uma percentagem em água bastante significativa que poderá favorecer a reacção no sentido inverso, ou seja, poderemos estar a favorecer a hidrólise do éster formado. No entanto ao fim de 24 horas consegue-se obter conversões significativas, sendo superiores a 50% para as diferentes amostras.

51

Outro facto que não pode ser ignorado foi a presença do n-nonano como composto padrão. Pelos resultados de GC verificou-se que a presença deste composto não foi constante ao longo da reacção, não podendo ser utilizado como base de cálculo para determinar conversões dos diferentes suportes catalíticos. Este composto parece ser adsorvido no carvão e poderá estar em competição directa pelos centros activos, impedindo o acesso aos restantes reagentes.

Comparando directamente o desempenho dos diferentes carvões, os resultados obtidos foram diferentes do esperado. Verificou-se para a amostra 1:2/600/1 uma conversão de 66% ao fim de 24h, e apenas uma conversão 50% para a amostra de 1:2/700/1, no mesmo período de tempo. O catalisador 1:1/800/1 apresentou uma conversão de apenas 56% ao fim de 24h.

Considerando as características texturais das amostras apresentadas e discutidas no capítulo anterior verifica-se que o melhor desempenho catalítico foi obtido para a amostra 1:2/600/1 que possui a menor área superficial aparente, bem como o menor volume poroso, relativamente aos restantes carvões.

Este resultado não seria de esperar, visto que A_{BET} elevadas oferecem grandes áreas reaccionais e consequentemente permitem maiores e rápidas conversões. Era de esperar maiores valores de actividades catalítica nos carvões 1:1/800/1 e 1:2/700/1, sendo estes os que apresentam uma maior A_{BET} . A amostra 1:2/700/1 revelou uma actividade catalítica praticamente nula.

Outra característica importante neste tipo de amostras é a sua estrutura microporosa. Como tanto os reagentes como os produtos de reacção são moléculas volumosas, a presença significativa de supermicroporos (microporos mais largos) oferece maior acesso aos centros activos dos carvões. A presença de maior mesoporosidade é também um factor positivo para o desempenho catalítico, uma vez que a presença destes poros contribui para o transporte de moléculas de grande dimensão aos centros activos.

Face a todas estas propriedades texturais, a amostra 1:1/800/1, é a que deveria reunir as melhores características para desempenhar funções de catálise neste tipo de reacções de esterificação.

Este facto não se verificou, apesar de as amostras 1:1/800/1 e 1:2/700/1 apresentarem um grande volume supermicroporoso (mais de metade da microporosidade total), e a amostra 1:1/800/1 ter ainda um V_{meso} significativo. Ao contrário do esperado, amostra 1:2/600/1 foi a que apresentou a maior actividade catalítica.

Estes resultados aparentemente contraditórios poderão ser justificados, por um lado, considerando que o tratamento de oxidação que as amostras foram submetidas pode ter alterado as características texturais do material; por outro lado o facto de se terem obtido carvões com superfícies bastante ácidas não permite excluir a hipótese de a água presente no meio reaccional estar a competir pelos centros activos dos catalisadores provocando um efeito de envenenamento.

Todas as hipóteses levantadas neste estudo carecem de confirmação através de ensaios de caracterização textural das amostras oxidadas. Seria uma mais valia a análise da química da superfície recorrendo a estudo de TPD (Dessorção a temperatura programada) ou análise de XPS (espectroscopia de fotoelectrão de raio X).

5.1.1 Actividade dos Catalisadores Utilizados

A fim de estudar a perda de actividade dos suportes catalíticos utilizados nas reacções de esterificação, as amostras foram sujeitas a nova utilização sem qualquer tratamento regenerativo.

Estas reacções realizaram-se nas mesmas condições experimentais que as anteriores e a quantidade dos reagentes foram recalculadas de acordo com a massa de catalisador recuperada da reacção inicial.

Na tabela 5.6 estão indicadas as conversões obtidas para as diferentes reutilizações na síntese do acetato de isoamílico.

Tabela 5.6 – Conversões obtidas para os diferentes carvões após reutilizados sem regeneração catalítica.

Amostras	Reacção inicial		1ª Reutilização		2ª Reutilização	
	Tempo (h)	Conversão (%)	Tempo (h)	Conversão (%)	Tempo (h)	Conversão (%)
1:1/800/1	7	33,06	7	34,11	7	23,96
	24	56,02	24	65,10	24	47,34
1:2/600/1	7	34,47	7	34,44	7	29,42
	24	66,21	24	68,48	24	56,03
1:2/700/1	7	23,40	7	33,44	7	22,61
	24	50,95	24	74,01	24	52,48

53

Após ter sido levantada a questão sobre a presença n-nonano como elemento competidor em relação aos centros activos, optou-se por retirar este composto como padrão. Esta opção pode justificar o facto de as conversões da 1ª reutilização, tanto para as 7 como as 24 horas de reacção, tenham sido superiores à reacção inicial para as 3 amostras.

Contundo, foi possível verificar alguma perda de actividade nas diferentes amostras na 2ª reutilização. Ao analisar os resultados, verifica-se que as maiores perdas de actividade dos catalisadores foram nas amostras que obtiveram desempenho catalítico mais fraco. Nomeadamente, as amostras 1:1/800/1 e 1:2/700/1, registaram uma diminuição da conversão em 30% ao fim 7 e de 24 horas, da 1ª para a 2ª reutilização.

Pelo contrário, a amostra 1:2/600/1, não só registou o melhor desempenho catalítico na reacção inicial, como foi o catalisador que perdeu menos actividade na 2ª reutilização, pois ao fim de 7 e 24 horas apenas registou uma diminuição em cerca de 10% de actividade.

5.2 Síntese do Acetato de Propilo

Como a questão do tamanho de moléculas presentes na reacção de esterificação anterior poderá ser um parâmetro que impede o acesso aos centros activos do carvão, foi estudada uma segunda reacção de esterificação na síntese do acetato de propilo.

Para esta nova reacção foi igualmente usado o ácido acético como um dos reagentes, mas substitui-se o álcool isoamílico pelo 1-propanol, este último com um cadeia mais pequena que o álcool usado anteriormente. Nesta reacção de esterificação foi também retirado o composto padrão utilizado na reacção anteriormente estudada.

Foram usadas as mesmas condições de temperatura e volume de ácido acético que para a reacção anterior, mas utilizado 15 mmol 1-propanol (MOL) para 50mg de carvão. Na figura 5.26 apresenta-se esquematizada a reacção de esterificação do acetato de propilo.

1-propanol

Ácido acético

Acetato de propilo

54

Figura 5.26 – Reacção de Esterificação na síntese de acetato de propilo.

Na figura 5.27 encontram-se as conversões obtidas para a síntese do acetato de propila ao final de 24 horas.

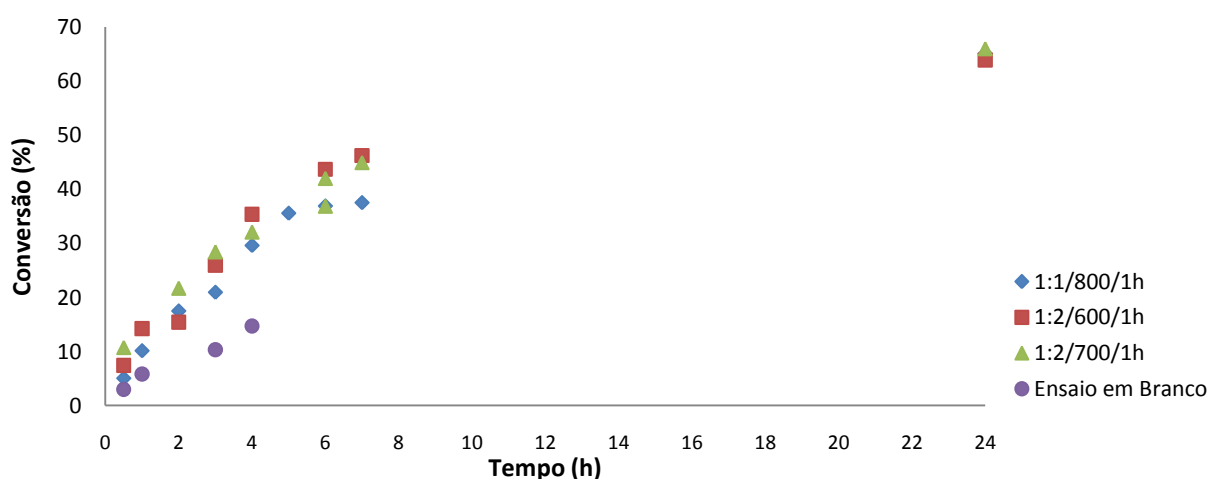


Figura 5.27 - Conversões obtidas na síntese do acetato de propilo para as diferentes amostras.

Apesar se ter feito a reacção sem catalisador apenas durante 4 horas, verifica-se que o desempenho catalítico de todas as amostras foi bastante superior mesmo durante este curto período de reacção.

Ao analisar as conversões determinadas para os diferentes carvões, verifica-se que estes não apresentam diferenças significativas entre si. Com efeito apenas o carvão 1:1/800/1 apresenta uma conversão ligeiramente inferior a 45% ao fim de 7 horas de reacção. Ao fim de 24 horas, todos os catalisadores demonstraram conversões na ordem dos 65%.

Ao comparar os resultados obtidos entre as duas esterificações estudadas, pode esclarecer-se algumas dúvidas levantadas com os resultados da esterificação anterior. Nomeadamente a presença do composto n-nonano na competição do centro activo, e talvez a mais importante, o tamanho das moléculas presentes na reacção e o seu acesso à área reaccional através do poro.

Na figura 5.28 observa-se a comparação directa entre as duas sínteses para os diferentes catalisadores.

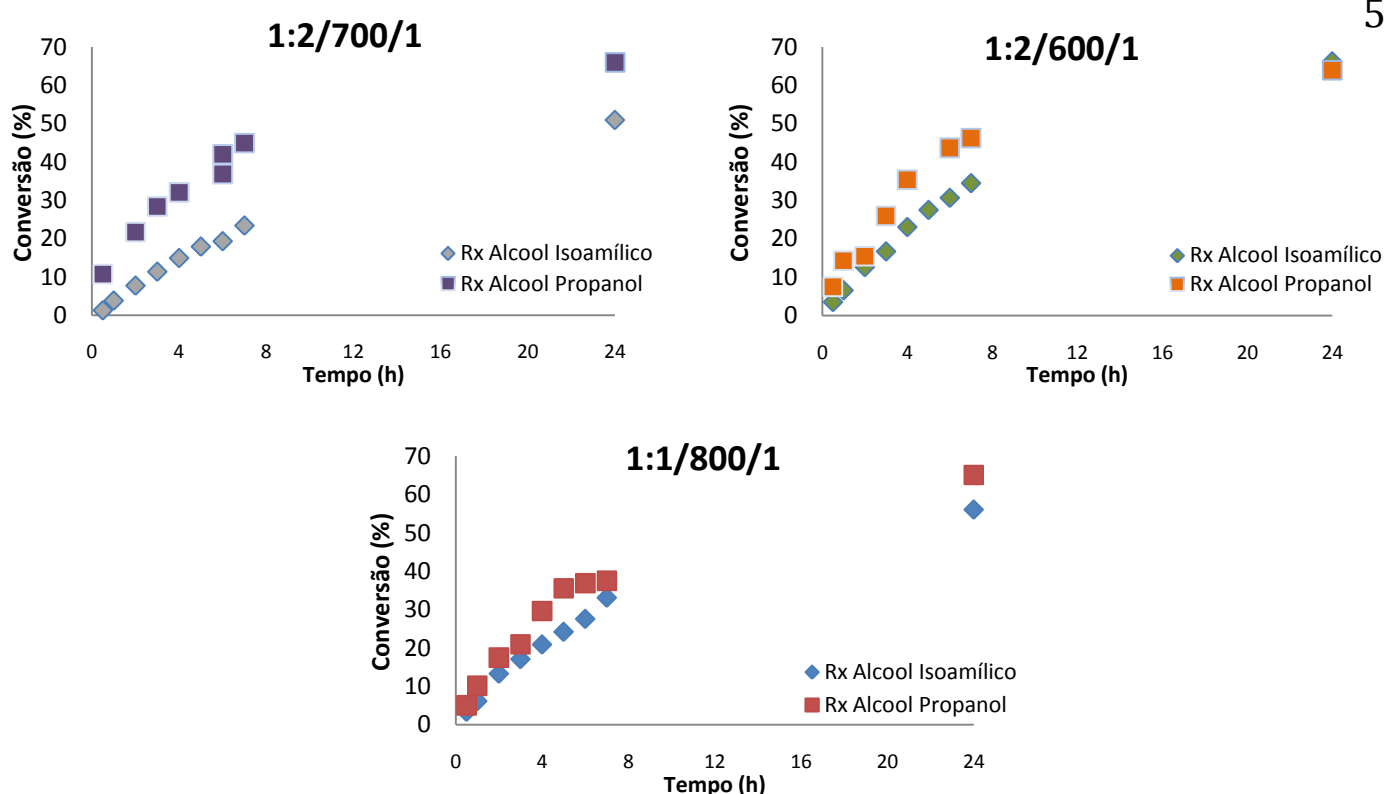


Figura 5.28 – Comparação entre as duas sínteses realizadas para cada um dos carvões.

Pela análise dos gráficos da figura anterior podemos afirmar que as conversões obtidas na síntese do acetato de propilo foram superiores para todos os carvões utilizados como catalisadores, ao fim de 7 horas de reacção. Ao fim de 24 horas, todos os carvões, excepto o 1:2/600/1, apresentam uma conversão superior relativamente à síntese anterior.

A grande diferença entre reacções é verificada para o carvão 1:2/700/1, que apresenta melhores resultados na reacção de síntese do acetato de propilo relativamente à síntese anterior, que tinha apresentado uma actividade quase nula. Podemos então concluir que a dimensão dos reagentes poderá influenciar bastante o desempenho catalítico deste tipo de materiais muito microporosos.

Assim fica demonstrando que os carvões sintetizados podem ser aplicados como catalisadores e dependendo da aplicação catalítica escolhida, estes podem ser catalisadores muito activos.

A escolha da reacção devesse ter em conta a dimensão das espécies envolvidas e evitar a presença de composto que entrem em competição pelos centros activos.

6. Conclusões e Perspectivas Futuras

No presente trabalho foram sintetizados carvões activados a partir de desperdícios de sisal por activação química com KOH. Procedeu-se à sua caracterização textural e química superficial, tendo sido estudados, os efeitos da quantidade de agente activante e do tempo de activação nas características texturais dos diferentes carvões obtidos.

Foi igualmente estudada a sua aplicabilidade como catalisadores em reacções de esterificação na síntese do acetato de isoamílico e o acetato de propilo, dois aromas artificiais muito usados na indústria alimentar.

Através dos resultados obtidos pelas isotérmicas de adsorção de azoto foi possível concluir que os materiais obtidos são carvões essencialmente microporosos, pois apresentam isotérmicas do tipo I. Alguma mesoporosidade foi detectada quando utilizadas proporções sisal:KOH superiores, 1:1 e 1:2 em massa, ou no caso das amostras activadas a uma temperatura elevada (800 °C).

Depois de calculadas as áreas superficiais aparentes de todas as amostras, constata-se que os maiores valores obtidos correspondem às amostras 1:2/700/1 e 1:0,5/800/1, com A_{BET} de 1076 m² g⁻¹ e 1220 m² g⁻¹, respectivamente.

O método empírico α_s permitiu obter valores de volume poroso para as diferentes amostras, demonstrando volumes microporosos elevados quando comparados com o volume total dos carvões. A presença de microporos mais estreitos ou mais largos variou de acordo com a proporção e condições de activação das amostras.

Ao analisar o efeito da quantidade de KOH, verificou-se que o valor de A_{BET} das amostras activadas a 600 °C não sofre grande alteração. As activações realizadas a 700 °C são as que permitem um aumento progressivo de A_{BET} com o aumento da quantidade de KOH. Para 800 °C, verificou-se um decréscimo de A_{BET} com o aumento da proporção.

Em relação ao volume microporoso, a 600 °C e 700 °C ocorre um alargamento dos microporos mais estreitos (ultramicroporos) promovido pelas reacções devido à presença do agente químico durante o processo de activação. Para 800 °C, o volume microporoso total acompanha a variação observada com a A_{BET} , isto é o aumento da proporção levou a um consumo da matriz carbonácea.

Perante estes resultados, as activações ocorridas à temperatura de 700 °C permitem um melhor desenvolvimento da estrutura microporosa e área superficial aparente.

Através destes resultados pode afirmar-se que a quantidade de agente activante desenvolve ou danifica a estrutura carbonácea consoante a temperatura de carbonização utilizada.

Para cada temperatura estudada, podemos apontar efeitos diferentes na área superficial aparente e volume porosos quando sujeitas a diferentes tempos de activação. Para as activações realizadas a 600 °C e 700 °C, o aumento do tempo de activação favorece, essencialmente, o desenvolvimento da microporosidade verificando-se um aumento em tamanho de microporos. Já para as activações ocorridas a 800 °C, observou-se um aumento da área superficial aparente até 1 hora de activação. Maiores tempos de activação resultaram numa diminuição da A_{BET} e volumes porosos.

Como seria de esperar o aumento do tempo de activação leva, igualmente, ao consumo da matriz carbonácea, mais acentuado quando se realiza a temperatura elevada.

As amostras produzidas neste trabalho demonstraram uma química superficial pouco ácida, apresentando valores de pH_{PZC} muito próximos de 6,5.

Os carvões seleccionados para os ensaios catalíticos foram submetidos um tratamento de oxidação com HNO_3 , de modo a obter uma superfície com características mais ácidas e mais reactivas. Os catalisadores assim obtidos foram usados no estudo catalítico de reacções de esterificação a fim de demonstrar uma das suas possíveis aplicações.

Para as reacções de síntese do acetato isoamílico e acetato de propilo, o melhor desempenho catalítico verifica-se na amostra 1:2/600/1. O melhor desempenho deveria ter sido verificado para a amostra 1:1/800/1, pois é o catalisador que apresenta melhores propriedades texturais para desempenhar funções catalíticas neste tipo de reacções de esterificação.

A grande diferença entre reacções é verificada para o carvão 1:2/700/1, que apresenta melhores resultados na reacção de síntese do acetato de propilo relativamente à síntese anterior. Podemos então concluir que a dimensão dos reagentes poderá influenciar o desempenho catalítico deste tipo de carvões muito microporosos.

Segundo os dados analisados pode-se concluir que os carvões sintetizados podem ser aplicados como catalisadores e dependendo da aplicação catalítica escolhida, estes podem tornar-se catalisadores bastante activos.

Em termos comerciais, é uma mais-valia a transformação de um material considerado como resíduo industrial, e transforma-lo num produto de alto valor acrescentado.

Após os resultados obtidos das isotérmicas de adsorção de N_2 , seria vantajoso proceder a estudos de adsorção de CO_2 a 0 °C para caracterizar melhor a estrutura microporosa dos carvões sintetizados.

Outra proposta interessante seria preparar amostras com uma proporção inferior a 1:0,5 a 600 e 800 °C, para confirmar se as características texturais obtidas são as melhores a essa temperatura. Usando um proporção superior a 1:2 à temperatura de 700 °C para verificar se a uma proporção superior mantêm-se o desenvolvimento da estrutura porosa ou se inicia o consumo excessivo de matriz carbonácea.

Para tentar melhorar o desempenho catalítico dos carvões sintetizados a partir de sisal é necessário proceder à caracterização das amostras tratadas com HNO_3 de modo a verificar se ocorreu dano na estrutura porosa durante o tratamento oxidativo. O conhecimento dos grupos presentes à superfície dos carvões carece de confirmação através da análise de TPD, para eventualmente escolher outro processo oxidativo, ou alterar as condições experimentais em que se realizou a tratamento com HNO_3 , de modo a ter uma melhor adequação da química superficial das amostras às transformações que se pretende realizar nos ensaios catalíticos.

7. Bibliografia

1. Walawender, W.P., et al., *Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO(2) activation*. Chemical Engineering Journal, 2004. **105**(1-2): p. 53-59.
2. Clark, J.H., *Green Chemistry: challenges and opportunities*. Green Chemistry, 1999. **1**(1): p. 1-8.
3. Lancaster, M., *Green chemistry : an introductory text*. 2002, Cambridge: Royal Society of Chemistry. xviii, 310 p.
4. Anastas, P.T. and T.C. Williamson, *Green chemistry: An overview*. Green Chemistry, 1996. **626**: p. 1-17.
5. Anastas, P. and N. Eghbali, *Green chemistry: principles and practice*. Chem Soc Rev, 2010. **39**(1): p. 301-12.
6. Clark, J.H., *Green chemistry: today (and tomorrow)*. Green Chemistry, 2006. **8**(1): p. 17-21.
7. Centi, G. and S. Perathoner, *Catalysis and sustainable (green) chemistry*. Catalysis Today, 2003. **77**(4): p. 287-297.
8. Clark, J.H. and D.J. Macquarrie, *Handbook of green chemistry and technology*. 2002, Oxford England ; Malden, MA: Blackwell Science. xx, 540 p.
9. Bansal, R.C. and M. Goyal, *Activated carbon adsorption*. 2005, Boca Raton: Taylor & Francis. 497 p.
10. Rodríguez-Reinoso, F. and M. Molina-Sabio, *Textural and chemical characterization of microporous carbons*. Advances in Colloid and Interface Science, 1998. **76-77**(0): p. 271-294.
11. Marsh, H., *Activated carbon*. 1st ed. 2006, Boston, MA: Elsevier.
12. Bandosz, T.J., *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Interface science and technology,. 2006, Amsterdam ; London: Elsevier. xiii, 571 p.
13. Serp, P. and J.L. Figueiredo, *Carbon materials for catalysis*. 2009, Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons. xxi, 579 p.
14. Rodríguez-Reinoso, F. and A. Sepúlveda-Escribano, *Chapter 9 - Porous Carbons in Adsorption and Catalysis*, in *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, N. Hari Singh, M.Sc, and M.S.P.D. Ph.D.A2 - Hari Singh Nalwa, Editors. 2001, Academic Press: Burlington. p. 309-355.
15. Caturla, F., M. Molina-Sabio, and F. Rodríguez-Reinoso, *Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂*. Carbon, 1991. **29**(7): p. 999-1007.
16. Molina-Sabio, M., et al., *Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid*. Carbon, 1995. **33**(8): p. 1105-1113.
17. Carvalho, A.P., et al., *Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH*. Carbon, 2003. **41**(14): p. 2873-2876.
18. Carvalho, A.P., et al., *Activated carbon derived from cork powder waste by KOH activation: Preparation, characterization, and VOCs adsorption*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(16): p. 5841-5846.
19. Molina-Sabio, M. and F. Rodríguez-Reinoso, *Role of chemical activation in the development of carbon porosity*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **241**(1-3): p. 15-25.
20. Ioannidou, O. and A. Zabaniotou, *Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(9): p. 1966-2005.
21. Dias, J.M., et al., *Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review*. Journal of Environmental Management, 2007. **85**(4): p. 833-846.

22. Mestre, A.S., et al., *Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution*. Bioresource Technology, 2011. **102**(17): p. 8253-8260.
23. Li, Y., Y.-W. Mai, and L. Ye, *Sisal fibre and its composites: a review of recent developments*. Composites Science and Technology, 2000. **60**(11): p. 2037-2055.
24. Figueiredo, J.L. and F. Ribeiro, *Catálise Heterogénea. 2ª Edição revista e actualizada. 2ª Edição* ed. 2007, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
25. Brunauer, S., et al., *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*. Journal of the American Chemical Society, 1940. **62**(7): p. 1723-1732.
26. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
27. Gregg, S.J. and K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area, and porosity*. 2nd ed. 1982, London ; New York: Academic Press. xi, 303 p.
28. Bandoz, T.J. and C.O. Ania, *Chapter 4 Surface chemistry of activated carbons and its characterization*, in *Interface Science and Technology*, J.B. Teresa, Editor. 2006, Elsevier. p. 159-229.
29. Noh, J.S. and J.A. Schwarz, *Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989. **130**(1): p. 157-164.
30. Francisco, R.-r., *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. Carbon, 1998. **36**(3): p. 159-175.
31. Rodríguez-Reinoso, F. and A. Sepúlveda-Escribano, *Carbon as Catalyst Support*, in *Carbon Materials for Catalysis*. 2008, John Wiley & Sons, Inc. p. 131-155.
32. Ali, S.H., et al., *Synthesis of esters: Development of the rate expression for the Dowex 50 Wx8-400 catalyzed esterification of propionic acid with 1-propanol*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(12): p. 3197-3217.
33. Teo, H.T.R. and B. Saha, *Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies*. Journal of Catalysis, 2004. **228**(1): p. 174-182.
34. Gokulakrishnan, N., A. Pandurangan, and P.K. Sinha, *Esterification of acetic acid with propanol isomers under autogeneous pressure: A catalytic activity study of Al-MCM-41 molecular sieves*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007. **263**(1-2): p. 55-61.
35. Castanheiro, J.E., et al., *Esterification of acetic acid by isoamyl alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups*. Applied Catalysis A: General, 2006. **311**(0): p. 17-23.
36. Rodriguez-Reinoso, F., et al., *A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons*. The Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(3): p. 515-516.
37. Carrott, P.J.M., M.M.L. Ribeiro Carrott, and P.A.M. Mourão, *Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006. **75**(2): p. 120-127.
38. Mestre, A.S., et al., *Activated carbons for the adsorption of ibuprofen*. Carbon, 2007. **45**(10): p. 1979-1988.

8. ANEXOS

8.1 *“The Twelve Principles of Green Chemistry”*

1. **Prevention**

It is better to prevent waste than to treat or clean up waste after it has been created.

2. **Atom Economy**

Synthetic methods should be designed to maximize the incorporation of all materials used in the process into the final product.

3. **Less Hazardous Chemical Syntheses**

Wherever practicable, synthetic methods should be designed to use and generate substances that possess little or no toxicity to human health and the environment.

4. **Designing Safer Chemicals**

Chemical products should be designed to effect their desired function while minimizing their toxicity.

5. **Safer Solvents and Auxiliaries**

The use of auxiliary substances (e.g., solvents, separation agents, etc.) should be made unnecessary wherever possible and innocuous when used.

6. **Design for Energy Efficiency**

Energy requirements of chemical processes should be recognized for their environmental and economic impacts and should be minimized. If possible, synthetic methods should be conducted at ambient temperature and pressure.

7. **Use of Renewable Feedstocks**

A raw material or feedstock should be renewable rather than depleting whenever technically and economically practicable.

8. **Reduce Derivatives**

Unnecessary derivatization (use of blocking groups, protection/ deprotection, temporary modification of physical/chemical processes) should be minimized or avoided if possible, because such steps require additional reagents and can generate waste.

9. **Catalysis**

Catalytic reagents (as selective as possible) are superior to stoichiometric reagents.

10. **Design for Degradation**

Chemical products should be designed so that at the end of their function they break down into innocuous degradation products and do not persist in the environment.

11. **Real-time analysis for Pollution Prevention**

Analytical methodologies need to be further developed to allow for real-time, in-process monitoring and control prior to the formation of hazardous substances.

12. **Inherently Safer Chemistry for Accident Prevention**

Substances and the form of a substance used in a chemical process should be chosen to minimize the potential for chemical accidents, including releases, explosions, and fires.

8.2 Tabelas dos ensaios de Adsorção de N₂ a -192 °C.

Tabela 8.7 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:0,5/600/1

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,0017	4,498	0,4192	6,521	0,8973	6,449
0,0293	5,553	0,4567	6,522	0,8443	6,437
0,0324	6,102	0,4942	6,518	0,7905	6,441
0,0543	6,215	0,5504	6,510	0,6994	6,467
0,0629	6,252	0,6066	6,497	0,5886	6,512
0,0756	6,292	0,6438	6,486	0,4959	6,551
0,0881	6,325	0,6998	6,470		
0,1007	6,353	0,7555	6,451		
0,1255	6,391	0,8110	6,438		
0,1507	6,421	0,8477	6,429		
0,1758	6,446	0,9025	6,429		
0,2006	6,464	0,9500	6,475		
0,2506	6,484				
0,2755	6,496				
0,3005	6,505				
0,3255	6,511				
0,3503	6,515				
0,3691	6,519				
0,4005	6,518				

63

Tabela 8.8 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:1/600/1

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,00002	100,561	0,3015	199,5607	0,9046	205,2708
0,0016	148,4939	0,3258	200,0511	0,8427	204,021
0,0020	151,1202	0,3504	200,4647	0,7954	203,4349
0,0049	159,5256	0,3754	200,7768	0,7011	202,9751
0,0104	166,5866	0,4004	201,0367	0,6008	202,5997
0,0196	172,6233	0,4254	201,2428	0,5008	202,2511
0,0337	177,9959	0,4504	201,4184		
0,0445	180,8476	0,5005	201,6011		
0,0497	182,016	0,5506	201,8558		
0,0629	184,4414	0,6006	202,0137		
0,0757	186,3927	0,6507	202,2064		
0,0880	188,0166	0,7007	202,3377		
0,1007	189,4229	0,7508	202,6378		
0,1254	191,6801	0,8008	202,9391		
0,1512	193,5926	0,8507	203,5078		
0,1764	195,119	0,9008	204,5147		
0,2013	196,3518	0,9505	206,7968		
0,2506	198,166				
0,2764	198,9462				

Tabela 8.9 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:1/600/2

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,0001	4,4858	0,3510	8,9820	0,9007	9,7516
0,0062	6,4451	0,3759	9,0147	0,8509	9,6027
0,0103	6,7024	0,4011	9,0364	0,7996	9,5009
0,0216	7,1124	0,4250	9,0603	0,7006	9,3823
0,0313	7,3347	0,4504	9,0827	0,6010	9,2949
0,0392	7,4757	0,5002	9,1209	0,5005	9,2169
0,0500	7,6359	0,5502	9,1566	0,4016	9,0634
0,0627	7,7886	0,6001	9,1935	0,2993	8,9152
0,0751	7,9140	0,6502	9,2311	0,1993	8,6464
0,0881	8,0292	0,7002	9,2735	0,0987	8,1287
0,1007	8,1273	0,7501	9,3233	0,0481	7,6288
0,1256	8,2889	0,8000	9,3899		
0,1521	8,4306	0,8500	9,4840		
0,1775	8,5447	0,8996	9,6383		
0,2024	8,6398	0,9487	9,9553		
0,2511	8,7854				
0,2780	8,8510				
0,3033	8,9036				
0,3266	8,9456				

Tabela 8.10 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:2/600/1

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,00001	2,2462	0,3011	7,9851	0,8844	8,5013
0,0000	4,4918	0,3256	8,0039	0,8331	8,4029
0,0027	6,6274	0,3503	8,0210	0,7826	8,3346
0,0051	6,8595	0,3754	8,0369	0,7006	8,2640
0,0106	7,0923	0,4003	8,0515	0,6009	8,2111
0,0199	7,2832	0,4254	8,0649	0,5009	8,1696
0,0325	7,4234	0,4504	8,0773	0,4013	8,0879
0,0447	7,5159	0,5004	8,0971	0,2994	8,0317
0,0566	7,5790	0,5503	8,1169	0,2059	7,9543
0,0631	7,6091	0,6005	8,1370	0,0998	7,7908
0,0757	7,6555	0,6504	8,1581	0,0501	7,6236
0,0882	7,6951	0,7004	8,1818		
0,1009	7,7293	0,7503	8,2125		
0,1255	7,7811	0,8005	8,2517		
0,1508	7,8254	0,8503	8,3125		
0,1760	7,8621	0,9000	8,4250		
0,2009	7,8935	0,9492	8,6739		
0,2504	7,9406				
0,2761	7,9648				

Tabela 8.11 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:0,5/700/0,5

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,00001	2,2512	0,3755	6,4319	0,9000	6,6647
0,0003	4,4863	0,4005	6,4438	0,8489	6,6486
0,0238	5,6813	0,4254	6,4552	0,7976	6,6422
0,0310	5,9400	0,4505	6,4652	0,7002	6,6322
0,0421	6,0061	0,5007	6,4759	0,6002	6,6241
0,0569	6,0650	0,5507	6,4965	0,5001	6,6150
0,0629	6,0887	0,6009	6,5051		
0,0756	6,1263	0,6509	6,5249		
0,0882	6,1585	0,7009	6,5347		
0,1007	6,1850	0,7509	6,5563		
0,1254	6,2263	0,8011	6,5698		
0,1507	6,2606	0,8510	6,5988		
0,1758	6,2902	0,9011	6,6293		
0,2007	6,3158	0,9506	6,6931		
0,2506	6,3505				
0,2758	6,3701				
0,3008	6,3884				
0,3256	6,4039				
0,3504	6,4182				

Tabela 8.12 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:0,5/700/1

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,00003	2,2479	0,4003	6,7869	0,8821	7,0190
0,0019	4,4377	0,4253	6,8040	0,8315	6,9972
0,0317	5,5472	0,4502	6,8200	0,7814	6,9824
0,0402	5,8989	0,5004	6,8391	0,7003	6,9672
0,0558	6,0311	0,5500	6,8567	0,5812	6,9504
0,0627	6,0795	0,6002	6,8725	0,4811	6,9257
0,0755	6,1537	0,6503	6,8864	0,4007	6,8735
0,0880	6,2170	0,7002	6,9005	0,3002	6,8013
0,1007	6,2721	0,7502	6,9156	0,2062	6,6814
0,1255	6,3579	0,8002	6,9344	0,1001	6,4170
0,1512	6,4315	0,8501	6,9605	0,0501	6,1570
0,1764	6,4919	0,9001	6,9984		
0,2013	6,5433	0,9497	7,0746		
0,2505	6,6206				
0,2766	6,6584				
0,3015	6,6908				
0,3257	6,7192				
0,3503	6,7435				
0,3752	6,7665				

Tabela 8.13 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:0,5/700/2

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,0000	2,2416	0,3752	7,6484	0,8836	8,6324
0,0004	4,4665	0,4001	7,6974	0,8323	8,5477
0,0205	6,0639	0,4253	7,7464	0,7820	8,4833
0,0291	6,3561	0,4502	7,7962	0,7003	8,4054
0,0430	6,5246	0,5000	7,8897	0,6005	8,3300
0,0555	6,6409	0,5500	7,9938	0,5007	8,2524
0,0627	6,6973	0,6004	8,0996	0,4061	7,8685
0,0755	6,7828	0,6503	8,1952	0,2976	7,5867
0,0882	6,8576	0,7003	8,2761	0,1888	7,3037
0,1008	6,9211	0,7502	8,3409	0,1005	6,9825
0,1255	7,0262	0,7999	8,4008	0,0519	6,6788
0,1514	7,1200	0,8498	8,4744		
0,1768	7,2003	0,8997	8,5823		
0,2016	7,2708	0,9491	8,7813		
0,2504	7,3865				
0,2773	7,4485				
0,3024	7,5030				
0,3261	7,5513				
0,3502	7,5996				

Tabela 8.14 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:1/700/0,5

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,00001	6,7369	0,3256	10,3126	0,9007	10,6380
0,0028	8,8497	0,3504	10,3270	0,8501	10,5630
0,0052	9,1074	0,3754	10,3386	0,7986	10,5140
0,0107	9,3654	0,4004	10,3495	0,7010	10,4671
0,0201	9,5781	0,4254	10,3590	0,6005	10,4379
0,0325	9,7292	0,4504	10,3673	0,5006	10,4142
0,0449	9,8248	0,5005	10,3786	0,4010	10,3751
0,0568	9,8925	0,5506	10,3945	0,3001	10,3290
0,0633	9,9235	0,6007	10,4038		
0,0758	9,9725	0,6507	10,4190		
0,0882	10,0137	0,7008	10,4293		
0,1008	10,0482	0,7508	10,4508		
0,1254	10,1022	0,8008	10,4724		
0,1508	10,1469	0,8505	10,5125		
0,1759	10,1828	0,9006	10,5864		
0,2008	10,2135	0,9501	10,7492		
0,2505	10,2566				
0,2758	10,2787				
0,3009	10,2969				

Tabela 8.15 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:1/700/1

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,0001	6,7406	0,3503	10,2259	0,8834	10,5092
0,0066	8,7270	0,3752	10,2411	0,8322	10,4526
0,0105	8,9335	0,4003	10,2548	0,7818	10,4171
0,0220	9,2475	0,4252	10,2669	0,7005	10,3815
0,0322	9,4016	0,4503	10,2769	0,6005	10,3535
0,0441	9,5291	0,5003	10,2933	0,5005	10,3268
0,0496	9,5758	0,5502	10,3075	0,4008	10,2750
0,0627	9,6666	0,6003	10,3213	0,3000	10,2141
0,0763	9,7401	0,6503	10,3358	0,1996	10,1012
0,0883	9,7954	0,7003	10,3501	0,1001	9,8699
0,1011	9,8448	0,7501	10,3678	0,0509	9,6212
0,1255	9,9214	0,8001	10,3926		
0,1513	9,9851	0,8501	10,4282		
0,1765	10,0364	0,8999	10,4924		
0,2014	10,0787	0,9493	10,6389		
0,2509	10,1411				
0,2767	10,1690				
0,3018	10,1902				
0,3256	10,2095				

Tabela 8.16 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:2/700/1

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,0000	2,2432	0,3028	12,7714	0,8850	13,4920
0,0000	4,4921	0,3260	12,8034	0,8328	13,3963
0,0001	6,7362	0,3503	12,8331	0,7823	13,3319
0,0009	8,9395	0,3753	12,8600	0,7007	13,2513
0,0127	10,7332	0,4002	12,8856	0,6007	13,1584
0,0212	11,1015	0,4253	12,9077	0,5002	13,0716
0,0301	11,3556	0,4502	12,9297	0,4018	12,9056
0,0392	11,5430	0,5002	12,9664	0,2993	12,7869
0,0499	11,7105	0,5501	13,0036	0,1991	12,5861
0,0626	11,8636	0,6002	13,0412	0,0997	12,1803
0,0759	11,9907	0,6501	13,0805	0,0500	11,7264
0,0883	12,0890	0,7001	13,1277		
0,1012	12,1749	0,7501	13,1844		
0,1257	12,3065	0,8002	13,2550		
0,1519	12,4177	0,8501	13,3425		
0,1775	12,5052	0,8999	13,4633		
0,2021	12,5760	0,9486	13,7065		
0,2510	12,6848				
0,2776	12,7339				

Tabela 8.17 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:0,5/800/0,5

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$	p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$	p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$
0,00001	4,4902	0,3505	10,4510	0,8853	11,2359
0,0004	6,7149	0,3756	10,4830	0,8335	11,1147
0,0141	8,4913	0,4001	10,5153	0,7830	11,0190
0,0196	8,6709	0,4254	10,5439	0,7001	10,9018
0,0300	8,9058	0,4502	10,5701	0,6004	10,8009
0,0395	9,0683	0,5002	10,6145	0,5007	10,7202
0,0498	9,2080	0,5502	10,6545	0,4025	10,5501
0,0626	9,3492	0,6003	10,6907	0,2989	10,3879
0,0755	9,4681	0,6501	10,7296	0,1990	10,1377
0,0882	9,5697	0,7002	10,7727	0,1006	9,6912
0,1010	9,6583	0,7501	10,8248	0,0494	9,2446
0,1256	9,8021	0,8000	10,8931		
0,1521	9,9292	0,8499	10,9898		
0,1777	10,0328	0,8996	11,1481		
0,2025	10,1183	0,9489	11,4393		
0,2509	10,2527				
0,2781	10,3170				
0,3034	10,3694				
0,3266	10,4119				

Tabela 8.18 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:0,5/800/1

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$	p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$	p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$
0,00000	2,2466	0,2508	14,3625	0,8841	15,2131
0,00001	4,4909	0,2775	14,4187	0,8326	15,1181
0,00004	6,7352	0,3026	14,4630	0,7822	15,0450
0,0002	8,9704	0,3261	14,5002	0,7004	14,9519
0,0027	11,1267	0,3502	14,5346	0,6003	14,8646
0,0048	11,5241	0,3753	14,5652	0,5005	14,7889
0,0100	12,0470	0,4002	14,5922	0,4020	14,6263
0,0199	12,5591	0,4252	14,6170	0,2989	14,4921
0,0321	12,9212	0,4502	14,6399		
0,0424	13,1334	0,5003	14,6761		
0,0493	13,2496	0,5500	14,7115		
0,0626	13,4292	0,6003	14,7447		
0,0759	13,5721	0,6502	14,7800		
0,0883	13,6839	0,7002	14,8188		
0,1012	13,7819	0,7501	14,8653		
0,1256	13,9321	0,8001	14,9256		
0,1519	14,0600	0,8499	15,0117		
0,1775	14,1602	0,8998	15,1461		
0,2022	14,2407	0,9491	15,3933		

Tabela 8.19 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:0,5/800/2

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,0001	6,7342	0,3515	12,9823	0,8829	13,4452
0,0007	8,9429	0,3750	13,0099	0,8318	13,3869
0,0120	10,7420	0,4004	13,0364	0,7815	13,3436
0,0211	11,1418	0,4252	13,0592	0,7004	13,2881
0,0302	11,4032	0,4503	13,0788	0,6004	13,2315
0,0393	11,5954	0,5002	13,1109	0,5005	13,1743
0,0499	11,7705	0,5502	13,1386	0,4013	13,0605
0,0627	11,9347	0,6002	13,1649	0,2995	12,9363
0,0759	12,0710	0,6502	13,1913	0,1992	12,7199
0,0884	12,1782	0,7002	13,2190	0,1016	12,2948
0,1014	12,2726	0,7501	13,2504	0,0498	11,7928
0,1259	12,4159	0,8001	13,2896		
0,1523	12,5379	0,8501	13,3411		
0,1779	12,6332	0,8999	13,4173		
0,2027	12,7101	0,9494	13,5647		
0,2515	12,8254				
0,2781	12,8788				
0,3035	12,9218				
0,3271	12,9566				

Tabela 8.20 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra 1:1/800/1

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,0001	6,7376	0,3034	13,1750	0,9066	14,8481
0,0016	8,8844	0,3265	13,2378	0,8484	14,5669
0,0019	9,0090	0,3505	13,2965	0,8020	14,3910
0,0050	9,6557	0,3755	13,3522	0,7018	14,1020
0,0106	10,1845	0,4005	13,4033	0,6017	13,8892
0,0209	10,7198	0,4256	13,4503	0,5018	13,7192
0,0325	11,0950	0,4506	13,4947	0,4033	13,4380
0,0384	11,2458	0,5006	13,5734	0,2996	13,1870
0,0499	11,4854	0,5506	13,6515	0,1994	12,8229
0,0627	11,6988	0,6008	13,7297	0,0984	12,1465
0,0752	11,8693	0,6509	13,8127	0,0478	11,4576
0,0880	12,0219	0,7009	13,9073		
0,1007	12,1521	0,7510	14,0202		
0,1255	12,3647	0,8010	14,1657		
0,1522	12,5492	0,8511	14,3562		
0,1778	12,6964	0,9008	14,6334		
0,2026	12,8177	0,9498	15,1250		
0,2508	13,0084				
0,2781	13,1001				

8.3 Comunicações em poster.

8.3.1 XXXV RIA (*Reunião Ibérica de Adsorção*), Lisboa 2010, Portugal

XXXV Reunião Ibérica de Adsorção

P-55

ACTIVAÇÃO QUÍMICA DE DESPERDÍCIOS DE CORDOARIA COM KOH. APLICAÇÃO COMO CATALISADORES NUMA REACÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.

Ruben Freire^a, Ana S. Mestre^b, Inês Matos^a, Isabel M. Fonseca^a, Ana P. Carvalho^{b,*}

^aDepartamento de Química, REQUIMTE CQFB, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa,

^bUniversidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica e CQB

* ana.carvalho@fc.ul.pt

Introdução

Nos últimos anos, tem havido um grande esforço e interesse na produção e concepção de produtos de alto valor acrescentado a partir de materiais considerados desperdícios pela indústria. Neste sentido foram escolhidos desperdícios de cordas de sisal para aproveitar e rentabilizar este tipo de material rico de em carbono e de baixo custo na produção de carvões activados.

Os resultados que se apresentam nesta comunicação integram-se num estudo alargado de valorização de desperdícios industriais como precursores de carvões activados com propriedades adequadas ao seu uso como adsorventes e catalisadores. Assim neste estudo foram preparados carvões activados por activação química de desperdícios da indústria de cordoaria com KOH.

As reacções de esterificação são muito importantes ao nível industrial como passos na produção de produtos de valor acrescentado, como é o caso de alguns dos aromas aplicados na indústria alimentar. Estas reacções são normalmente realizadas em fase homogénea na presença de ácidos de Brønsted fortes, os quais são corrosivos e necessitam de posterior neutralização e lavagem. A aplicação de catalisadores heterógeneos elimina alguns dos inconvenientes dos catalisadores tradicionais. Neste trabalho apresentamos a aplicação dos carvões produzidos a partir de resíduos, como catalisadores na reacção de esterificação na síntese do aroma da banana, o acetato isoamílico.

Parte Experimental

O sisal foi cortado em pequenas fracções, cerca de 1 cm, e posteriormente impregnado numa solução aquosa de KOH. A quantidade de KOH presente na solução foi a adequada para obter proporções de sisal:KOH de 1:0,5, 1:1 e 1:2. Após 24h horas sob agitação, o sisal foi seco numa estufa a 100°C e activado num forno horizontal sob fluxo de azoto (5 cm³/s) a diferentes temperaturas (600, 700 and 800 °C) e tempos de activação (0,5, 1 and 2 h). Após o arrefecimento em atmosfera inerte procedeu-se à lavagem do carvão para remover os produtos de decomposição da matriz e do activante e assim tornar acessível a porosidade desenvolvida. Depois de lavado, o carvão foi seco e acondicionado num exsiccador até à sua utilização. As amostras serão denominadas de acordo com a seguinte nomenclatura: sisal:KOH/temperatura activação(°C)/tempo activação(h).

A caracterização textural das amostras foi realizada por adsorção de N₂ a -196 °C num equipamento automático ASAP 2010 da Micromeritics. Antes da determinação das isotérmicas as amostras (≈ 50 mg) foram degaseificadas durante 2 h a 300 °C, sob vácuo melhor que 10⁻² Pa. As áreas superficiais aparentes, A_{BET}, foram calculadas pela equação BET e a microporosidade analisada pelo método α_s [2], usando como isotérmica de referência a apresentada por na ref. 3.

Para avaliar as potencialidades dos materiais como catalisadores em reacções de química fina seleccionaram-se as amostras 1:2/600/1, 1:1/700/1 e 1:1/800/1, as quais foram posteriormente tratadas com uma solução de HNO₃ 5M (20 cm³/g carvão) a 90 °C durante 3 h, de forma a promover a oxidação da superfície. Os testes catalíticos foram realizados num balão com agitação magnética, acoplado a um condensador. A reacção foi estudada em condições semelhantes às descritas na literatura [4]: 80 °C, na presença de 50 mg das amostras oxidadas, 15 mmol de álcool isoamílico e 48 mmol de ácido acético. Foram recolhidas amostras periodicamente e a reacção foi seguida por análise de GC, utilizando nonano como padrão interno.

8.3.2 CESEP'11 (Carbons for Energy Storage and Environment Protection), Vichy 2011, France

CESEP'11
September 25-29th 2011 - Vichy

P23

SISAL-BASED ACTIVATED CARBONS AS HETEROGENEOUS CATALYSTS

Inês Matos¹, Ruben Freire^{1,2}, Ana S. Mestre², Isabel M. Fonseca¹, Ana P. Carvalho²

¹ REQUIMTE, FCT-UNL, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica (Portugal),

² Departamento de Química e Bioquímica and CQB, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande, 1749-016 Lisboa (Portugal)

apcarvalho@fc.ul.pt

Introduction

There is a growing effort to find new applications for materials that are otherwise residues. For the sustainability of our ever evolving modern world it is necessary to keep looking for new and diverse ways to optimize the available resources.¹ In this sense, we present in this work two ways that may contribute for accomplish this goal: the transformation of rope waste residues into activated carbon which correspond to a waste reduction, and the application of the prepared carbon as heterogeneous catalyst for the esterification reaction in the production of flavours. Sisal is the strongest known vegetal fiber and is used as raw material in the rope industry. The waste from this industry was used to prepare sisal based activated carbons, by chemical activation with KOH.

Experimental

Different experimental conditions were tested and optimized, namely the amount of KOH and the carbonization temperature. From the prepared activated carbons, selected samples were oxidized with HNO₃ and then tested as catalysts in the reaction of esterification used in the production of banana and pear flavours. The reaction conditions used are similar to those presented in literature.²

Results and discussion

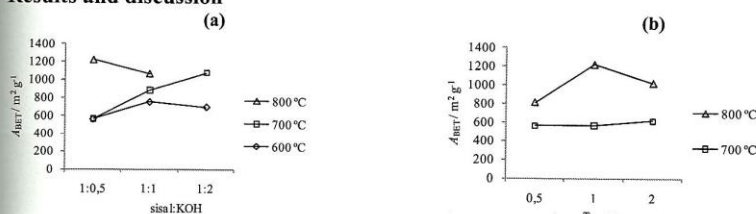


Fig. 1: Effect of time and temperature activation on the BET area of the obtained carbon materials. a) 1 h calcinations; b) Sisal:KOH 1:0.5

In this work we were able to obtain a set of microporous activated carbon that presented an isotherm type I as defined by IUPAC. As can be seen in Fig. 1, a carbon with $A_{BET} = 1220 m^2/g$ was obtained at 800 °C with a ratio of sisal:KOH of 1:0.5. The carbons tested were able to act as acid catalyst in the esterification reaction studied.

References:

1. A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, J.B. Parra, A.P. Carvalho, C.O. Ania, *Bioresour Technol.* 2009;100(5):1720-6.
2. J.E. Castanheiro, A.M. Ramos, I.M. Fonseca, J. Vital, *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 17-23.

Acknowledgements: I. Matos thanks Fundação para Ciência e Tecnologia for grant SFRH/BPD/34659/2007